

واژه‌های کلیدی:

مواد پرانرژی
کامپوزیت پلی یورتانی
افت خواص مکانیکی
عوامل موثر بر پیرشدگی

پدیده پیرشدگی در کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی

مهدی عبدالزاده*، مرتضی غفوری

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

چکیده ...

پلی‌یورتان‌ها گروه خاصی از مواد پلیمری و متفاوت از سایر پلاستیک‌ها هستند. پلی‌یورتان پرانرژی حاصل واکنش بین دی‌ال‌های پرانرژی با شاخه کوتاه و ایزوسیانات‌های پرانرژی بوده، محصولات آن‌ها بیشتر جامدات سفت هستند. کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی، دسته‌ای از کامپوزیت‌ها هستند که در آن‌ها ذرات جامد انرژی‌زا به‌عنوان فاز پراکنده درون سامانه محمل بر پایه پلی‌یورتان، کامپوزیت را تشکیل می‌دهد. در طول مدت نگه‌داری و ذخیره‌سازی کامپوزیت پرانرژی، شرایط محیطی بر خواص مکانیکی و عملکردی آن‌ها تأثیر منفی می‌گذارند و باعث افزایش حساسیت و کاهش ایمنی آن‌ها شده، اصطلاحاً باعث پیرشدگی این مواد می‌شوند. برای بررسی پدیده پیرشدگی در کامپوزیت پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی، تغییرات خواص مکانیکی، شیمیایی یا حرارتی آن‌ها در طول زمان مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در این مقاله انواع فرایندهایی که موجب پیرشدگی در کامپوزیت‌های پرانرژی می‌شوند و عوامل مؤثر بر این پدیده مانند دمای نگه‌داری، میزان رطوبت محیط، مهاجرت نرم‌کننده، دسترسی به اکسیژن محیط، گاز داخل کامپوزیت (حباب)، پیوندهای غیراشباع، شکل ایزومری پیش‌پلیمر و نقاط ضعف در ساختار کامپوزیت بررسی شده‌اند که با کاهش آن‌ها می‌توان میزان و سرعت پیرشدگی را کمتر کرد. در پایان به‌طور مختصر به روش‌های تعیین میزان پیرشدگی و آزمون‌های مکانیکی، شیمیایی و تجزیه و تحلیل حرارتی مورد استفاده اشاره شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.abdolzadeh72@gmail.com

۱ مقدمه

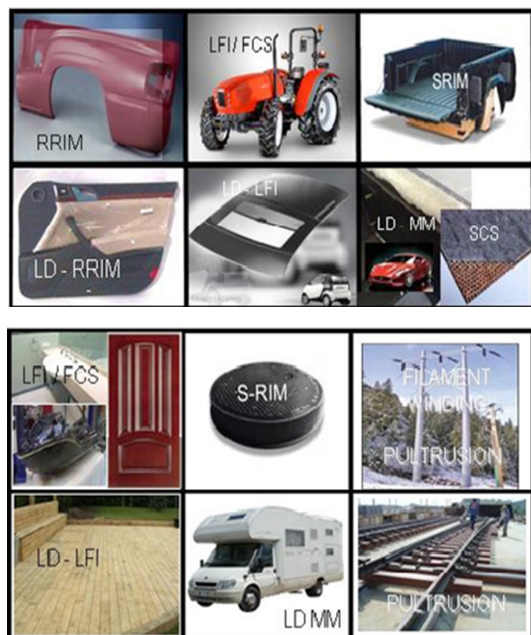
پرانرژي هستند که در آن‌ها ذرات جامد انرژي‌زا به عنوان فاز پراکنده درون سامانه محمل بر پایه پلی‌یورتان، به کار گرفته شده‌اند. یکی از شاخص‌ترین مصادیق این نوع کامپوزیت‌ها، پیش‌رانه‌های جامد مرکب هستند که عموماً به صورت سوخت جامد در موتور ماهواره‌برها، سفینه‌های فضایی و راکت موشک استفاده می‌شوند یا به صورت ترکیبات حاوی مواد پرانرژي در صنایع دفاعی به کار گرفته می‌شوند [۱].

سوخت جامد مرکب در سه چهارم دهه اخیر یکی از پرکاربردترین کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی بوده که شامل محمل الاستومر پلی‌یورتانی و ذرات پرکننده (مخلوطی از نمک‌های پرانرژي و پودر آلومینیوم) است. هنگامی که کامپوزیت‌های حاوی مواد پرانرژي، تجزیه می‌شوند، طی فرایند اکسایش انرژي آزاد می‌کنند. در طی واکنش اکسایش، ماده پرانرژي با آزادسازی ناگهانی انرژي یا سوختن، تولید گرما می‌کند و انرژي لازم را برای پیش‌رانش ماهواره‌بر یا موشک تأمین می‌کند [۴].

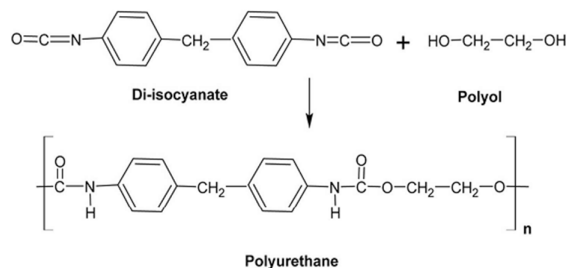
به دلیل این‌که این کامپوزیت‌ها حاوی ذرات پرکننده پرانرژي هستند، حساس بوده، تغییرات خواص مکانیکی آن‌ها باعث افزایش حساسیت و کاهش ایمنی آن‌ها می‌شود. برخی از الزامات مهم این

پلی‌یورتان‌ها گروه خاصی از مواد پلیمری و متفاوت از انواع دیگر پلاستیک‌ها هستند [۱]. پلی‌یورتان‌ها از اختلاط دو یا چند جریان مایع تولید می‌شوند. جریان مایع حاوی پلی‌ال دارای کاتالیزور، عامل فعال سطحی، عوامل اسفنج‌زا و ... است. پلی‌یورتان را می‌توان بسته به نوع ایزوسیانات، پلی‌ال و افزودنی‌ها با چگالی و سختی‌های متفاوتی تولید کرد. فرایند ساخت پلی‌یورتان از دو مرحله تشکیل شده است: مرحله اول شامل واکنش دی‌ایزوسیانات با پلی‌ال تا تشکیل پلیمر حدواسط که پیش‌پلیمر (Per-polymer) نامیده می‌شود، پیش می‌رود. محصول این مرحله، مایعی گرانبه است. در مرحله دوم این پیش‌پلیمر طی واکنش‌های دیگر با عامل افزایش‌دهنده زنجیر دی‌ال/دی‌آمینی به پلیمر نهایی با وزن مولکولی بالا تبدیل می‌شود. سنتز پلی‌یورتان پرانرژي از دی‌ال‌های پرانرژي با شاخه کوتاه و ایزوسیانات‌های پرانرژي صورت می‌گیرد (شکل ۱). جامدهای سفت در مقایسه مایعات نرم، بیشتر محصولات این سنتز را تشکیل می‌دهند [۲].

پلی‌یورتان‌ها در رنگ، پوشش مایعی، الاستومرها، عایق‌ها، الیاف کشسان، اسفنج‌ها و غیره کاربرد دارند (شکل ۲) [۱]. یک نوع از پلی‌یورتان‌ها، کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی شامل بخش محمل (Binder) پلی‌یورتانی و بخش پرکننده جامد به عنوان فاز پراکنده هستند که خواص آن‌ها تابعی از چگالی محمل پلیمری و خواص فیزیکی - مکانیکی فاز پراکنده جامد یا طول الیاف تقویت‌کننده (Fiber Reinforcement) است. تلاش‌های اخیر بر روی کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف به دلیل خواص بهبودیافته‌ای که دارند، متمرکز شده است [۳]. دسته‌ای از کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی، حاوی مواد



شکل ۲ نمونه‌هایی از کاربرد کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی در حمل و نقل، معماری و زیرساخت‌ها [۳]



شکل ۱ سنتز پلی‌یورتان [۱]

محمل، واکنش‌های زنجیره‌ای به دنبال حمله اکسایشی و ناسازگاری شیمیایی سبب پیرشدگی شیمیایی در کامپوزیت‌های حاوی مواد پرانرژی می‌شوند [۶]. این فرایندها که برگشت‌ناپذیر هستند، با شکسته شدن پیوند مولکول آغاز می‌شوند. در غیاب واکنش‌گر شیمیایی، مولکول‌های دارای پیوندهایی با انرژی بالاتر 170 kJ/mol برای هزاران سال در دمای معمولی پایدار هستند؛ درحالی‌که برای مقادیر کمتر از 155 kJ/mol ، پایداری شیمیایی محدود است. پیرشدگی‌های شیمیایی علاوه بر ایجاد تغییرات فیزیکی، کاهش استحکام مکانیکی و تغییر خواص عملکردی، موجب ناپایداری ترکیب، اشتعال خودبه‌خودی و حتی انفجار می‌شود [۹]. همچنین ممکن است پیرشدگی شیمیایی باعث ایجاد تغییراتی در کامپوزیت از قبیل نرم شدن، سخت شدن، جذب آب و یا آزادسازی گاز شود [۱۰].

۲-۳ پیرشدگی فیزیکی

پیرشدگی ناشی از انتقال جرم اجزای سازنده کامپوزیت مانند: خروج نرم‌کننده، نفوذ حلال، رطوبت و پیرشدگی‌های بدون انتقال جرم مانند: ترک خوردگی، تغییر شکل و گسستگی که از فرایندهای برگشت‌ناپذیر نیز هستند، جزء پیرشدگی‌های فیزیکی هستند. در بعضی موارد پیرشدگی‌های شیمیایی منجر به پیرشدگی‌های فیزیکی نیز می‌شوند. برای مثال در اثر تخریب پلیمر، استحکام مکانیکی آن کاهش یافته، موجب شکسته شدن و ترک در آن‌ها می‌شود [۹].

۳-۳ پیرشدگی مکانیکی

فرایندهای مکانیکی نظیر ارتعاش، کاهش دما و تنش‌های گرمایی ناشی از تغییرات دمایی سبب پیرشدگی مکانیکی در کامپوزیت پرانرژی می‌شوند. این فرایندها توانایی کامپوزیت پلی‌یورتانی را برای مقاومت در برابر بار تحمیل شده در طی دوره مصرف و ذخیره‌سازی کاهش می‌دهند [۶].

۴ عوامل موثر بر پیرشدگی

پیرشدگی کامپوزیت‌های مواد پرانرژی شامل فرایند نسبتاً پیچیده‌ای است و با عوامل بسیاری تحت تأثیر قرار می‌گیرد. این پدیده فرایند برگشت‌ناپذیر شیمیایی و فیزیکی است و به‌طور کلی تابع مجموعه‌ای از عوامل داخلی، به‌عنوان عامل اصلی پیرشدگی و مجموعه‌ای

کامپوزیت‌ها افزایش طول عمر (Shelf-life) و کاهش اثرات زیست‌محیطی در تولید و استفاده است. از طرف دیگر با توجه به این‌که کامپوزیت‌ها ترکیبی از پلیمرها بوده و منشأ شیمیایی دارند با گذشت زمان، تحت تأثیر شرایط محیطی و انبارداری، خواص آن‌ها به‌ویژه خواص فیزیکی و مکانیکی و در نتیجه مشخصات کاربردی آن‌ها دچار تغییر و افت می‌شود که تأثیر مستقیم بر ایمنی و به‌کارگیری آن‌ها دارد. در سال‌های اخیر طراحی و توسعه سامانه‌های مبتنی بر کامپوزیت‌های پرانرژی با کاهش آسیب‌پذیری و ایمنی در طول ذخیره‌سازی، بسیار مورد توجه بوده است [۵]. لذا آگاهی از فرایند پیرشدگی (Aging) کامپوزیت‌های پرانرژی، عوامل مؤثر و همچنین تخمین طول عمر مفید آن‌ها همواره مورد نظر محققان بوده است.

۲ پیرشدگی

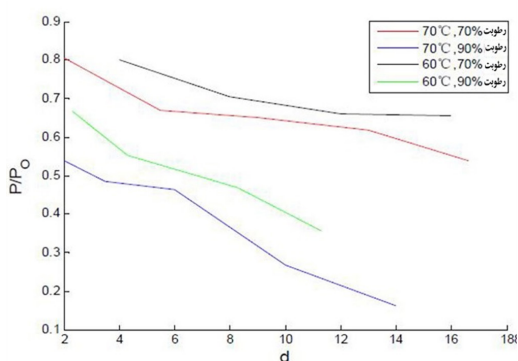
تغییر خواص مواد با زمان، پیرشدگی (یا کهولت) نامیده می‌شود که این تغییرات معمولاً زیان‌بار هستند. کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی با سرعت بیشتری نسبت به سایر اجزای سامانه دچار تخریب می‌شوند، لذا طول عمر کل سامانه عمدتاً با توجه به عمر آن‌ها تعیین می‌شود. در طول مدت نگهداری و ذخیره‌سازی کامپوزیت پرانرژی، شرایط محیطی از جمله، دما، رطوبت و اکسیژن موجود در هوا بر خواص مکانیکی و عملکردی آن‌ها تأثیر منفی می‌گذارند و اصطلاحاً باعث پیرشدگی این مواد می‌شوند [۶، ۷، ۸]. هدف از این مطالعه بررسی انواع فرایندهای پیرشدگی در کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی، عوامل مؤثر، روش‌های ارزیابی، پیش‌بینی طول عمر مفید و بهبود عمر آن‌ها است.

۳ انواع پیرشدگی در کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی

انواع پیرشدگی‌های به‌وجود آمده در کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی عبارتند از:

۱-۳ پیرشدگی شیمیایی

فرایندهای شیمیایی نظیر اکسایش اتصالات عرضی، شکست زنجیر از طریق آب‌کافت، واکنش‌های متوالی حمله اکسایشی، کاهش ضداکسنده‌ها و اکسایش



شکل ۳ ارتباط بین عمر پیرشدگی و نسبت آزمون مقدار خواص مکانیکی اولیه پیشرانه جامد در ترکیب‌های متفاوت درجه حرارت-رطوبت [۱۱]

بنابراین معمولاً با گذشت زمان از بطن کامپوزیت به سمت سطح آن مهاجرت می‌کند. مهاجرت نرم‌کننده و سایر ترکیبات مایع یا فرار باعث غیریکنواخت شدن خواص در لایه‌های مختلف کامپوزیت شده و خواص پیرشدگی کامپوزیت را دگرگون می‌کند و نهایتاً سبب تضعیف خواص مکانیکی کامپوزیت پلی‌یورتانی شده و در مورد کامپوزیت‌های پرانرژی موجب افت خواص عملکردی و پرتابی نیز می‌شود. میزان مهاجرت نرم‌کننده یکی از عوامل مؤثر و تعیین‌کننده در مطالعه پیرشدگی و تخمین عمر مفید کامپوزیت پلی‌یورتانی است [۱۵].

۴-۴ اثر اکسیژن محیط

مهم‌ترین پدیده در پیرشدگی پیشرانه‌های جامد مرکب به‌عنوان یکی از بارزترین مثال‌های کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی، تخریب بخش محمل است که عامل اصلی تعیین‌کننده خواص مکانیکی این مواد مرکب است. پیش‌پلیم‌ر تشکیل‌دهنده محمل این نوع کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی، معمولاً پلی‌بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسی (-hydroxyl-terminated polybutadiene یا به اختصار HTPB) است. خواص محمل HTPB تحت تأثیر عواملی مانند، نور، دما، اکسیژن، ناخالصی پراکسید و اکسیدهای فلزی، آلودگی میکروبی و رطوبت تغییر می‌کند. از بین این عوامل تأثیر نور، اکسیژن و حرارت بر تخریب حرارتی محمل HTPB مهم‌تر از سایر عوامل است [۱۶]. پدیده اکسایش معمولاً در حین فرایندهای تولید کامپوزیت در مرحله اختلاط و پخت فرمول‌بندی، حتی با حضور ضداکسندها (An-tioxidant) اتفاق می‌افتد. در کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی، تخریب محمل بر اساس ساختار

از عوامل خارجی به‌عنوان عوامل مؤثر بر سرعت پیرشدگی است [۶، ۸].

عوامل مؤثر بر پیرشدگی در این کامپوزیت‌ها عبارتند از:

۴-۱ دمای نگهداری

خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی به‌عنوان تابعی از شرایط انبارداری تغییر می‌کنند. هرگونه تغییر در دما باعث بروز تغییرات بارزی در استحکام کششی، درصد ازدیاد طول و مدول کشسانی کامپوزیت می‌شود. با کاهش دما کامپوزیت سخت‌تر می‌شود که دلیل آن افزایش مدول کشسانی و استحکام کششی نمونه است. با افزایش زمان پیرشدگی، کامپوزیت پلی‌یورتانی خواص ویسکوالاستیک خود را از دست داده، در نتیجه استحکام تنشی آن افزایش و کرنش آن کاهش می‌یابد که این فرایند با افزایش دما تسریع می‌شود [۱۱، ۱۲].

۴-۲ میزان رطوبت محیط

رطوبت موجود در محیط نگه‌داری و ذخیره‌سازی کامپوزیت، باعث کاهش خواص مکانیکی و فیزیکی نظیر سفتی، استحکام و سختی می‌شود. رطوبت، می‌تواند خواص مکانیکی را دستخوش تغییر کند که در اغلب موارد نیروی کششی، ازدیاد طول و مدول، شدیداً کاهش می‌یابند [۱۳، ۱۴].

جیان (Jian) و همکارانش تأثیر رطوبت و دما را بر روی کامپوزیت پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی (پیشرانه جامد مرکب) مورد بررسی قرار دادند. با توجه به شکل ۳، هنگامی که زمان افزایش پیدا می‌کند، خواص مکانیکی پیشرانه به مقدار قابل توجهی افت پیدا می‌کنند. تحت شرایط رطوبتی یکسان وقتی که دما بالاتر می‌رود خواص مکانیکی بسیار سریع افت پیدا می‌کنند و درجه واکنش با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند. تحت شرایط دمایی یکسان، هنگامی که رطوبت بیشتر می‌شود، خواص مکانیکی پیشرانه سریع‌تر افت می‌کند. با در نظر گرفتن درجه حرارت و رطوبت مشاهده می‌شود که اثر رطوبت بیشتر است. پیشرانه وقتی که در معرض رطوبت ۶۰ درصد قرار گیرد در طی ۱۰ روز کارایی خود را از دست می‌دهد؛ در حالی که این اتفاق تحت دمای بالا در زمان طولانی‌تر اتفاق می‌افتد [۱۱].

۴-۳ مهاجرت نرم‌کننده

نرم‌کننده (Plasticizer) یکی از اجزای اصلی در کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی و معمولاً ماده‌ای مایع و با جرم مولکولی بسیار پایین‌تر از محمل اصلی است؛

پلی‌یورتانی، ابتدایی‌ترین واکنشی که می‌تواند منجر به تشکیل گاز شود واکنش بخارات آب با عوامل پخت ایزوسیاناتی و تولید گاز CO₂ است [۲۱].

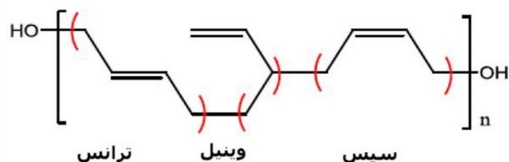


۴-۶ وجود نقاط ضعف در ساختار پیش‌پلیمر

پایداری پیش‌پلیمرها برای ساختارهای مختلف شیمیایی متفاوت است و تقریباً خواص پیرشدگی متفاوتی دارند. کامپوزیت‌های حاوی پیوندهای ساختاری ضعیف که در آن‌ها اختلاف الکترونگاتیوی اتم‌ها زیاد است و نیز کامپوزیت‌های حاوی پیوندهای چندگانه، طول عمر کمتری نسبت به کامپوزیت‌های دارای پیوندهای قوی و یگانه دارند. به‌طور مثال، به دلیل انرژی تفکیک نسبتاً پایین پیوندهای C-H در کامپوزیت حاوی HTPB، این محمل نسبت به سایر محمل‌های اشباع، پایداری کمتر و قابلیت اکسایش بالاتری دارد [۱۶].

۴-۷ تأثیر ریزساختار ایزومری پیش‌پلیمر

ممکن است سه ریزساختار سیس، ترانس و وینیل در زنجیر پلیمری کامپوزیت وجود داشته باشند (شکل ۵). هرچه میزان ریزساختار وینیل در نمونه‌های محمل بیشتر باشد، تمایل محمل برای واکنش خوداکسایشی بیشتر می‌شود. برای مثال در HTPB، به این علت که ضعیف‌ترین پیوند C-H در کربن نوع سوم روی وینیل و سپس پیوندهای مربوط به کربن نوع دوم متصل به وینیل است. تفکیک این دو نوع پیوند C-H تعیین‌کننده ساختار نهایی محصولات در طول پیرشدگی HTPB است. پایدارترین پیوندهای C-H مربوط به گروه متیلن متصل به اتم‌های کربن اشباع است [۱۶].



شکل ۵ شکل‌های ایزومری سیس، وینیل و ترانس در ساختار HTPB [۲۲]

شیمیایی آن می‌تواند از نوع شبکه‌ای شدن (-Crosslink) یا گسست زنجیر (Chain Scission) باشد [۱۷].

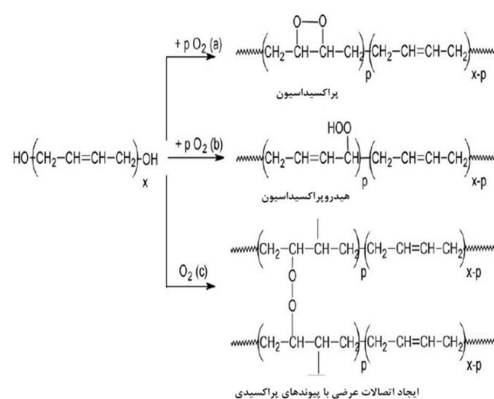
شکل ۴ واکنش‌های اکسایش حرارتی رزین HTPB را نشان می‌دهد که ممکن است در اثر این اکسایش محصولات پراکسیداسیونی، هیدروپراکسیداسیونی و یا اتصالات عرضی با پیوندهای پراکسیدی تشکیل شوند [۱۸].

افزایش ضداکسنده به محمل، موجب خاتمه یافتن واکنش خود اکسایشی می‌شود و سرعت تخریب محمل HTPB را کاهش می‌دهد. ضداکسنده‌هایی که اضافه می‌شوند، معمولاً فنل‌ها یا آمین‌های آروماتیک هستند [۱۹].

سخت شدن و شکننده شدن پلی‌یورتان‌های برپایه HTPB به پیرشدگی اتصالات عرضی از طریق پیوندهای دوگانه نسبت داده می‌شود؛ بنابراین بسته به شرایط محیطی، تغییرات در خواص مکانیکی بخش محمل ممکن است که یکپارچگی کامپوزیت را از بین برده، منجر به محدودیت طول عمر شود و در مورد کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاوی مواد پرانرژی، از جمله پیشران‌های موتور موشک، علاوه بر نقص در عملکرد موجب خطر انفجار نیز می‌شود [۲۰].

۴-۵ تشکیل حباب درون کامپوزیت

تشکیل حباب درون کامپوزیت نیز یکی دیگر از دلایل افت خواص مکانیکی کامپوزیت است و باعث کاهش طول عمر آن می‌شود. گازها ممکن است از بیرون جذب کامپوزیت شوند؛ یا در اثر واکنش کامپوزیت با رطوبت محیط به وجود آیند؛ یا به وسیله واکنش‌های تولیدی/تخریبی ایجاد شوند و باعث تخریب و احتراق کامپوزیت حاوی مواد پرانرژی شوند. در کامپوزیت‌های



شکل ۴ واکنش‌های اکسایش حرارتی رزین HTPB [۱۸]

۵ روش‌های تعیین میزان پیرشدگی در کامپوزیت‌های پرانرژی

روش جامع و البته بسیار وقت گیر برای پیش بینی عمر مفید، قرار دادن سامانه تحت شرایط ذخیره سازی واقعی برای مدت زمان طولانی و اندازه گیری یک یا چند خاصیت کامپوزیت پرانرژی، به طور مرتب برای اطمینان از عمر مفید واقعی آن‌ها است. از آن‌جا که ارزیابی پیرشدگی و تخمین عمر، تحت شرایط طبیعی مستلزم صرف زمان بسیار طولانی بوده، عملاً غیرممکن است؛ بنابراین معمولاً از روش بررسی پیرشدگی تسریع یافته (Accelerated Aging) در دمای بالا و سپس پیش بینی طول عمر در دمای ذخیره سازی استفاده می شود. در واقع این روش، کوششی برای کاهش مقیاس زمان است که با نگرانی کامپوزیت در دماهای بالاتر انجام می گیرد به طوری که بتوان رفتار طولانی مدت کامپوزیت را در زمان‌های کوتاه پیش بینی کرد [۶].

پس از قرار دادن نمونه‌ها در دمای بالا به منظور بررسی تغییرات خواص در اثر پیرشدگی و مرور زمان معمولاً از آزمون‌های مکانیکی، شیمیایی و تجزیه و تحلیل حرارتی استفاده می شود.

کامپوزیت ماده‌ای ویسکوالاستیک بوده، رفتار غیرخطی ویسکوالاستیک از خود نشان می دهد؛ یعنی با وارد کردن تناوبی نیروی ثابت و سپس برداشتن آن نیرو، بیشینه تنش و ازدیاد طول در هر چرخه کاهش می یابد و به این ترتیب کامپوزیت در هر چرخه‌ی دمایی (که با چرخه‌ی اعمال تنش متناظر است) متحمل مقداری آسیب شده، ضعیف تر می شود. از همین موضوع برای تعیین طول عمر کامپوزیت استفاده می شود، به طوری که به کمک آزمون‌های مختلف مانند: ۱- تنش/ کرنش، ۲- تنش/ آسایش، ۳- خزش، ۴- استحکام ضربه‌ای و ۵- آزمون دینامیکی/ مکانیکی، خواص مکانیکی کامپوزیت تعیین و تغییرات آن‌ها در طی زمان دنبال و بررسی می شود [۲۳، ۲۴]. از جمله خواص مکانیکی که برای مطالعه پیرشدگی کامپوزیت‌ها اندازه گیری می شوند می توان به اندازه گیری درصد ازدیاد طول، تنش شکست، تغییرات در مدول یا ننگ، اندازه گیری سختی [۲۰، ۲۵] و اندازه گیری سرعت رشد ترک [۲۶] اشاره کرد. رایج ترین روش برای اندازه گیری سختی کامپوزیت‌های پرانرژی استفاده از سختی سنج شور A است. این روش عمق نفوذ مواد فرورونده به مواد مورد آزمایش را اندازه می گیرد و

می تواند معیاری از پیرشدگی کامپوزیت باشد [۲۰]. تجزیه و تحلیل حرارتی نیز گروهی از روش‌های تجزیه و تحلیل حرارتی است که در آن خواص فیزیکی ماده یا محصولات واکنش آن به عنوان تابعی از دما در شرایطی که ماده تحت برنامه دمایی کنترل شده قرار دارد، اندازه گیری می شود. متداول ترین روش‌های تجزیه و تحلیل حرارتی مورد استفاده در مطالعات پیرشدگی مواد پرانرژی، عبارتند از گرماسنجی روبشی تفاضلی (Differential Scanning Calorimetry یا DSC)، تجزیه و تحلیل حرارتی تفاضلی (Differential Thermal Analysis) یا (DTA) و تجزیه و تحلیل وزن سنجی حرارتی (Thermogravimetric Analysis یا TGA) [۲۷].

همچنین می توان از آزمون‌های شیمیایی در تعیین و بررسی برخی خواص کامپوزیت و سپس تعیین میزان پیرشدگی یا طول عمر آن‌ها استفاده کرد. این آزمون‌ها شامل تعیین جزء محلول و تغییرات چگالی است. با توجه به این که کریستیانسن (Christiansen) و همکارانش بین درصد ژل و بیشینه تنش به عنوان خاصیت مکانیکی مورد نظر، رابطه مستقیمی یافته اند، می توان مستقیماً از این کمیت به عنوان مبنای اندازه گیری خواص پیرشدگی استفاده کرد. اندازه گیری چگالی نیز یکی از روش‌های متداول به منظور تعیین خواص کامپوزیت است. با شبکه‌ای شدن پلیمر در طول مدت انبارداری، کاهش چگالی آمیزه به وجود می آید [۲۴، ۲۸].

۶ نتیجه گیری

از الزامات مهم کامپوزیت‌های پلی یورتانی حاوی مواد پرانرژی، طول عمر بالا با حفظ ایمنی لازم است؛ اما از آن‌جا که کامپوزیت‌ها ترکیبی از پلیمرها هستند، خواص آن‌ها در طی گذشت زمان دچار تغییر و افت می شود که تأثیر مستقیم بر خواص مکانیکی و در نتیجه ایمنی آن‌ها دارد. تغییرات خواص مکانیکی باعث افزایش حساسیت و کاهش ایمنی آن‌ها می شود. آگاهی از فرایند پیرشدگی کامپوزیت‌های پرانرژی، عوامل مؤثر، روش‌های ارزیابی پیرشدگی و همچنین تخمین طول عمر مفید آن‌ها ضروری است. دمای نگرانی، میزان رطوبت و میزان دسترسی به اکسیژن از عوامل مؤثر بر پیرشدگی بوده که با کاهش آن‌ها می توان طول عمر کامپوزیت را افزایش داد. همچنین هرچه میزان گاز داخل کامپوزیت، ایزومر وینیل، پیوندهای غیراشباع و

روش‌های مختلف مبتنی بر آزمون‌های مکانیکی، شیمیایی و تجزیه و تحلیل حرارتی استفاده می‌شود.

نقاط ضعف در ساختار کامپوزیت کم‌تر باشد، پیرشدگی دیرتر اتفاق می‌افتد. برای تعیین میزان پیرشدگی از

مراجع

1. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M. R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A. R., Polyurethane Types, Synthesis and Applications—a Review, *RSC Advances*, 6, 114453-114482, **2016**.
2. Zia K.M., Barikani M., Bhatti I.A., Zuber M., and Bhatti H.N., Synthesis and Thermomechanical Characterization of Polyurethane Elastomers Extended with α , ω Alkane Diols, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 1840-9, **2008**.
3. Bramante G., Bertucelli L., Benvenuti A., Meyer K.J., Polyurethane Composite: A Versatile Thermoset Polymer Matrix for a Broad Range of Applications, Growth Opportunities in Global Composites Industry, Dow Italia SRL, Report, 2015.
4. Badgujar D.M., Talawar M.B., Asthana S.N., and Mahulikar P.P., Advances in Science and Technology of Modern Energetic Materials: an Overview, *J. Hazar. Mater.* 151, 289-305, **2008**.
5. Provas A., Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations—A Review of Recent Advances, DS-TO-TR-0966, Australia, **2000**.
6. Cerri S., Manfred A., Klaus M., and Luciano G., Ageing Behaviour of HTPB Based Rocket Propellant Formulations, *Cejem*, 6, 149-165, **2009**.
7. Hocaoglu Ö., Ozbelge T., Pekel F., and Özkar S., Aging of HTPB/AP Based Composite Solid Propellants, Depending on the NCO/OH and Triol/Diol Ratios, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 959-964, **2001**.
8. Yıldırım H., and Özüpek S., Structural Assessment of a Solid Propellant Rocket Motor: Effects of Aging and Damage, *Journal of Aerospace Science and Technology*, 15, 635-641, **2011**.
9. Vogelsanger B., Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives, *Chimia*, 58, 401-408, **2004**.
10. Rodríguez O., and De La Fuente J.L., Dynamic Mechanical Study on the Thermal Aging of a Hydroxyl Terminated Polybutadiene Based Energetic Composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 2397-2405, **2003**.
11. Yongqiang D., Jian Z, Wei P., and Xiao Z., Hydrothermal Aging Life Model of Composite Solid Propellant Based on Modified Arrhenius Method, *International Symposium on Material, Energy and Environment Engineering*, 162-165, **2015**.
12. Kishore K, Pai Verneker V.R., and Prasad G., Effect of Storage Temperatures on the Mechanical Properties of the Composite Solid Propellants, *Combust. Sci. Technol.*, 1;19, 107-18, **1979**.
13. Davenas A., Solid Rocket Propulsion Technology, Technology and Research Director, SNPE, France, **1993**.
14. Yang B., Huang W.M., Li C., Lee C.M., and Li L., On the Effects of Moisture in a Polyurethane Shape Memory Polymer, *Smart Mater. Struct.*, 13, 191-195, **2003**.
15. Venkatesan D., Srinivasan M., Audishesha Reddy K., and Pendse V.V., The Migration of Plasticizer in Solid Propellant Grains, *Polym. Int.* 32, 395-399, **1993**.
16. Li S., Wang L., Liu L., Tuo X., and Wang X., Homolytic C–H Bond Dissociation Energies of HTPB Binder Network., *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 8, 519-528, **2009**.
17. Kadires P.N., and Sridhar B.T.N., Experimental Study on Ballistic Behaviour of an Aluminised AP/HTPB Propellant During Accelerated Aging., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 100, 331-335, **2010**.
18. Mahanta A.K., and Pathak D.D., HTPB-Polyurethane: A Versatile Fuel Binder for Composite Solid Propellant, Polyurethane, Chapter 11 from the Book Polyurethane, Intech, **2012**.
19. Gligorijević N., Živković S., Subotić S., Pavković B., Nikolić M., Kozomara S., and Rodić V., Mechanical Properties of HTPB Composite Propellants in the Initial Period of Service Life, *Scientific Technical Review*, 64, 8-16, **2014**.
20. Villar L.D., Cicaglioni T., Diniz M.F., Takahashi M.F.K.,

- and Rezende L.C., Thermal Aging of HTPB/IPDI-Based Polyurethane as a Function of NCO/OH Ratio, *Mater. Res*, 14, 372-375, **2011**.
21. Khan M. B., Simulation of Composite Propellant Aging, *Polym.-Plast. Technol. Eng*, 32, 467-489, **1993**.
22. Tobolsky A.V., Metz D.J., and Mesrobian, R.B., Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: The Phenomenon of Maximum Rates, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1942-1952, **1950**.
23. Sutton G. P., and Biblarz O., Rocket Propulsion Elements., John Wiley & Sons, New York, **2001**.
24. Saviji M.T., and Zanjirian E., Study of Different Methods for Measurement the Solid Propellant Aging Properties (Persian), *Iranian Scientific Association of Energetic Materials*, 5, 37-48, **2009**.
25. Kadiresh P. N., and Sridhar B.T.N., Mechanical and Ballistic Property Variations of a Solid Propellant During Accelerated Ageing, *Ijdm*, 1, 71-73, **2007**.
26. Ide K.M., Ho S.Y, and Williams D.R.G., Fracture Behaviour of Accelerated Aged Solid Rocket Propellants, *J. Mater. Sci*. 34, 4209-4218, **1999**.
27. Crighton J.S, Happey F., Differential Thermal Analysis, In Conformation of Biopolymers: Papers Read at an International Symposium Held at the University of Madras, Elsevier, 623, 18-21, **2013**.
28. Sanecka P.W., Florczak B., and Maranda A., Investigation of Properties of Heterogeneous Solid Rocket Propellants after Accelerated Aging, *Chemik*, 70, 19-26, **2016**.