

مروری بر استفاده از رئولوژی در صنعت تولید پیشراندهای بر پایه پلیمر نیتروسولوز

محمود حیدری*

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

چکیده ...

یکی از کاربردهای اصلی پلیمر نیتروسولوز در صنعت تولید پیشراندهاست. فرایند تولید پیشرانده شامل اختلاط نیتروسولوز با حلالها و سایر افزودنیها و تبدیل آن از حالت رشته‌ای به حالت غیررشته‌ای در طی ژل شدن و تشکیل ژل فیزیکی است. این ژل متعاقباً با استفاده از اکستروژن کوبه‌ای یا اکستروژن پیچی تحت فرایندهای شکل‌دهی قرار می‌گیرد. یکی از مشکلات اصلی در فرایند تولید پیشرانده بر پایه نیتروسولوز، عدم یکنواختی و کنترل کیفیت محصول است. با وجود قابلیت بالای دانش رئولوژی به‌عنوان ابزار سنجش کنترل کیفیت مواد اولیه و فرایند تولید پیشرانده بر پایه نیتروسولوز، این دانش کمتر مورد توجه محققان و تولیدکنندگان این حوزه قرار گرفته است. در این مقاله، مروری بر استفاده از دانش رئولوژی در بخش‌های مختلف تولید پیشرانده‌های بر پایه نیتروسولوز از کنترل کیفیت مواد اولیه ورودی تا اختلاط و اکستروژن نهایی انجام شد. در ابتدا به رفتار رئولوژیکی آمیزه‌های نیتروسولوزی پرداخته شد. در ادامه تأثیر ریزساختار پلیمر نیتروسولوز بر رفتار رئولوژیکی محلول آن مورد بحث قرار گرفت. پدیده‌های تأثیرگذار بر اندازه‌گیری رفتار رئولوژی آمیزه همچون سرخوردگی در دیواره از دیگر موارد مورد بررسی بود. در نهایت مروری بر روش‌های کنترل کیفیت محصول پیشرانده بر پایه نیتروسولوز با استفاده از توابع موادی مناسب و اصلاح فرایند تولید با استفاده از آن پرداخته شد.

واژه‌های کلیدی:

نیتروسولوز،
رئولوژی،
توابع موادی،
پیشرانده،
سرخوردگی در دیواره

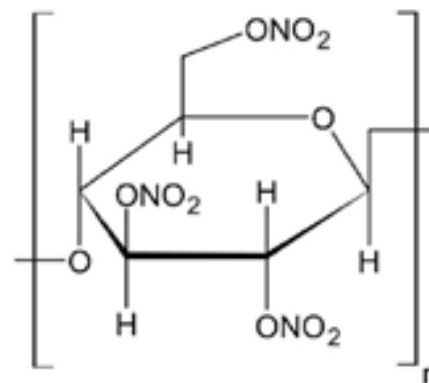
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

۱ مقدمه

نیتروسولوز به عنوان قدیمی ترین ماده گرمانرم و پلیمر طبیعی از واکنش استری شدن اسیدنیتریک و سلولز تهیه می شود. نیتروسولوزهای با مقادیر تقریبی استری شدن یک و سه گروه نیترات به جای گروه های هیدروکسیل هر گروه کلوز تکراری، به ترتیب دارای ۶/۷۶٪ و ۱۴/۱۴٪ وزنی نیتروژن خواهند بود. حضور گروه های اتری، نیترات و هیدروکسیل و تشکیل برهم کنش های بین زنجیری و درون زنجیری قطبی-قطبی و پیوندهای هیدروژنی منجر به دمای انتقال شیشه ای بالای نیتروسولوز می شود [۱]. از طرف دیگر، توان تقریباً برابر با واحد در معادله مارک-هاوینگ میان جرم مولکولی گرانیوی نیتروسولوز و گرانیوی ذاتی آن، نشان دهنده سختی بالای آن در اثر واحدهای تکراری حلقوی است [۲]. نیتروسولوزهای با مقادیر کمتر از ۱۲٪ وزنی نیتروژن در صنعت مرکب، چاپ و لاک سازی استفاده می شوند [۳]. از مقادیر بالاتر درجه استری شدن در صنایع دفاعی به عنوان پیشرانه استفاده می شود [۴]. از دیگر کاربردهای نیتروسولوز می توان به تولید انواع غشاهای مورد استفاده در آزمون های زیستی مولکولی [۵] و صافی آب [۶] اشاره کرد. واحد تکراری این پلیمر طبیعی در شکل ۱ مشاهده می شود [۷].

پیشرانه های جامد بر پایه پلیمر طبیعی نیتروسولوز به چهار دسته تک پایه، دو پایه، سه پایه و اصلاح شده با کامپوزیت تقسیم می شوند [۸]. در پیشرانه های تک پایه از نیتروسولوز به تنهایی به عنوان پیشرانه استفاده می شود. در این نوع پیشرانه ها، در حضور حلال هایی همچون استون یا حلال های ترکیبی اتری-الکیلی فرایند ژل شدن نیتروسولوز انجام می گیرد [۹]. در پیشرانه های دو پایه از ترکیب نیتروسولوز و نیتروگلیسرین به عنوان اجزای اصلی پیشرانه استفاده می شود. در پیشرانه های سه پایه علاوه بر



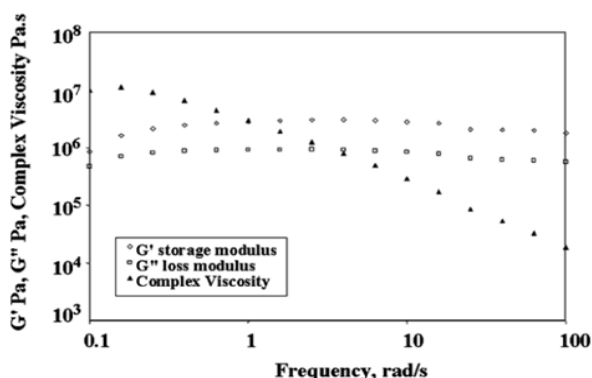
شکل ۱ ساختار شیمیایی نیتروسولوز [۷].

این دو جز، از نیتروگوانیدین (Nitroguanidine) نیز به عنوان اجزای اصلی پیشرانه استفاده می شود. در پیشرانه اصلاح شده با کامپوزیت از ترکیبات جامد اکسیدکننده (همچون آمونیوم پرکلرات) و سوخت فلزی (همچون پودر آلومینیوم) به منظور افزایش تکانه ویژه (Specific Impulse) استفاده می شود.

اختلاط این اجزا تحت تنش های مکانیکی و حرارتی منجر به شکست ساختار رشته ای و بلوری نیتروسولوز شده و با تورم آن توسط عوامل ژل کننده (حلال های ترکیبی، نیتروگلیسرین و نیتروگوانیدین) و تشکیل ژل، امکان تحرک زنجیرهای نیتروسولوز و در نتیجه فرایندهای شکل دهی فراهم می شود [۱۰، ۱۱]. فرایند ساخت پیشرانه های بر پایه نیتروسولوز شامل مراحل آگیری و خشک کردن مواد اولیه، اختلاط، شکل دهی با اکستروژن یا لایه گذاری، برش، خشک کردن و اصلاح سطح است [۱۲]. اختلاط و اکستروژن اصلی ترین مراحل ساخت این نوع پیشرانه ها هستند. به جای اختلاط ناپوسته و اکستروژن کوبه ای می توان از اکستروژن دو پیچه نیز استفاده کرد [۱۳، ۱۴]. کنترل کیفیت در پایان هر مرحله از فرایند تولید و محصول نهایی در صنایع دفاعی بسیار پراهمیت است. با این حال با توجه به مخاطره آمیز بودن نمونه برداری، آزمایش و طولانی بودن آزمون های مشخصه یابی، فرایند کنترل کیفیت با دشواری هایی روبروست. از روش های مختلفی می توان برای کنترل کیفیت اختلاط و اکستروژن پیشرانه های بر پایه نیتروسولوز استفاده کرد. آزمون های دینامیکی-مکانیکی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس، تغییرات جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی، تعیین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات قابل استفاده در کنترل کیفیت مراحل تولید هستند. در سال های اخیر، استفاده از رئولوژی در تعیین کنترل کیفیت مواد اولیه، مراحل تولید و محصول نهایی پیشرانه های بر پایه پلیمر طبیعی نیتروسولوز مورد توجه قرار گرفته است. هدف این مقاله مروری بر استفاده از دانش رئولوژی در برطرف کردن چالش ها و ارتقای کیفیت تولید پیشرانه های بر پایه پلیمر نیتروسولوز است.

۲ رفتار رئولوژیکی آمیزه های نیتروسولوزی

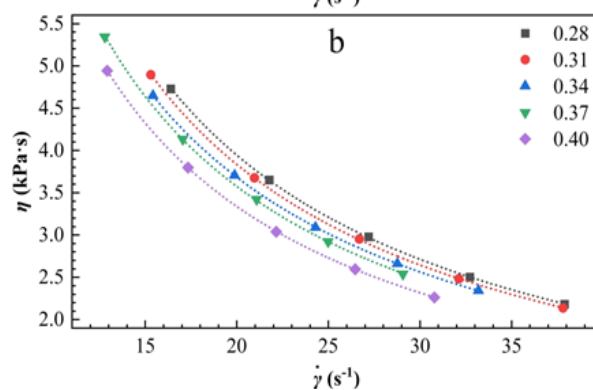
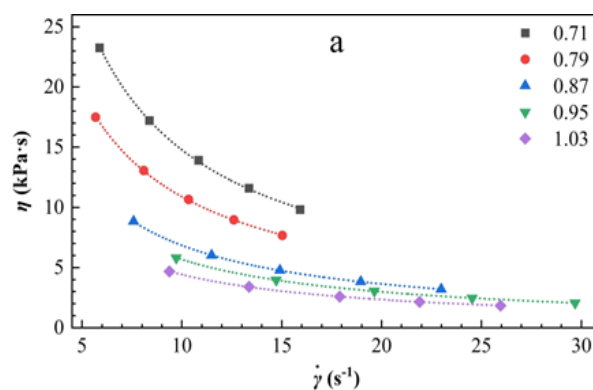
با توجه به حساسیت نیتروسولوز به ضربه و اصطکاک و انفجارپذیر بودن آن، انجام آزمون های رئولوژیکی از آمیزه های پیشرانه بر پایه نیتروسولوز مستلزم رعایت دستورالعمل های ایمنی خاصی است. به منظور غلبه بر این مشکلات، اخیراً استفاده از پلیمر طبیعی ایمن و غیرانفجاری سلولز استات به عنوان شبیه ساز رفتار رئولوژیکی نیتروسولوز پیشنهاد شد [۱۵]. نتایج نشان داد وابستگی به نرخ برشی محلول پیشرانه دو پایه در حلال ترکیبی



شکل ۳ مدول ذخیره و اتلاف محلول نیتروسولوز در حلال ترکیبی استون/ اتانول [۱۶].

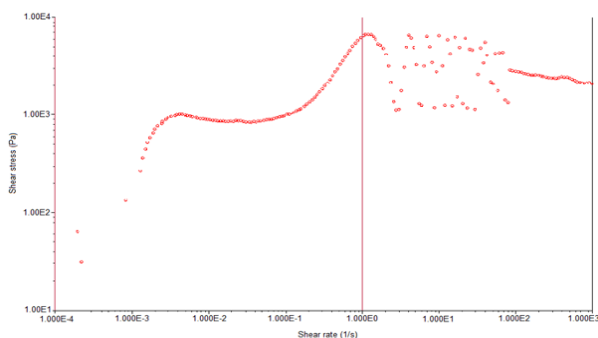
بیکر و همکاران [۱۸] نیز با استفاده از منحنی جریان دریافتند آمیزه نیتروسولوز و نیتروگلیسرین از مدل هرشل-بالکی تبعیت کرده و تأثیر میزان آب باقی مانده در آمیزه بیشتر از جرم مولکولی و منبع تهیه نیتروسولوز (پنبه یا چوب) بود. وارن [۱۹] با استفاده از برازش مدل توانی بر منحنی جریان محلول نیتروسولوز/دی‌متیل استامید دریافت، در مقادیر بالاتر از ۴۷/۵٪ وزنی از نیتروسولوز، محلول دارای تنش تسلیم بوده و با افزایش غلظت نیتروسولوز، شاخص توانی به سمت یک میل می‌کند. همچنین نتایج پژوهش وی نشان داد این محلول دارای رفتار رقیق‌شوندگی با زمان (Thixotropic Behavior) است. کارتر و همکاران [۹] نیز دریافتند ژل شدن نیتروسولوز در حضور نیتروگلیسرین منجر به کاهش تنش برشی آمیزه در همه شدت‌های برشی می‌شود، شکل ۴. منظور از ژل شدن، شکست ساختار لیفی و بلوری نیتروسولوز و تشکیل ژل است. نیتروسولوز دارای ساختار بلوری بوده و حین ژل شدن میزان بلورینگی این پلیمر کاهش می‌یابد. شکست ساختار لیفی نیتروسولوز وابسته به غلظت و نوع عامل ژل‌کننده، دما و نوع تنش اعمالی بر آمیزه است [۲۰]. عامل ژل‌ساز می‌بایست با زنجیرهای نیتروسولوز وارد برهم‌کنش فیزیکی شده و نیروهای بین‌مولکولی را تضعیف کند. این برهم‌کنش می‌بایست فیزیکی و بدون انجام واکنش شیمیایی با نیتروسولوز باشد. این تضعیف نیروهای بین‌مولکولی منجر به افزایش آزادی و تحرک زنجیرهای نیتروسولوز می‌شود. نیتروگلیسرین در پیشران‌های دوپایه در واقع عامل ژل‌کننده محسوب می‌شود.

کاهش دمای نیتروسولوز در بسیاری از حلال‌ها همچون استون، اتیل استات و... منجر به جدایی فازی نشده و ژل شفاف بازگشت‌پذیر با دما تشکیل می‌شود. مائو فنگ و همکاران



شکل ۲ مقایسه گرانی بر حسب نرخ برشی محلول استات سلولوز/استون/ اتانول (بالا) و محلول پیشرانه دوپایه/استون/اتانول (پایین) در نسبت‌های حلال مختلف [۱۵].

استون/اتانول با نسبت حلال ۸۷/۰ و سلولز استات در حلال ترکیبی استون/اتانول با نسبت حلال ۳۴/۰ بسیار مشابه یکدیگر بود. با این حال، استفاده از شبیه‌ساز سلولز استات به‌عنوان جایگزین نیتروسولوز محدود به پژوهش‌های دانشگاهی بوده و در شرایط تولید و کاربرد چندان قابل استناد نیست، شکل ۲. برینچی و همکاران [۱۶] دریافتند محلول ۴۵٪ وزنی از نیتروسولوز در حلال ترکیبی استون/اتانول دارای رفتار ژل‌گونه و شبه‌جامد بوده و مدول ذخیره آن در تمامی بسامدها بالاتر از مدول اتلاف است، شکل ۳. آنان با بررسی ۱۷ گونه نیتروسولوز با منابع تهیه متفاوت (چوب، پنبه، کرک و خمیر کاغذ) دریافتند هرگونه تغییر در منبع تولید، میزان نیتراشه شدن، شرایط تولید و... با استفاده از آزمون جاروب بسامد (Frequency Sweep) قابل ردیابی و تشخیص بود. از این رو آنان آزمون جاروب بسامد را به‌عنوان اثر انگشت و معیار کنترل کیفیت ماده اولیه پیشنهاد کردند. تأثیر قابل توجه جرم مولکولی نیتروسولوز و میزان نیتراشه شدن بر گرانی ذاتی محلول نیتروسولوز/استون توسط اسلوو و همکاران گزارش شد [۱۷].



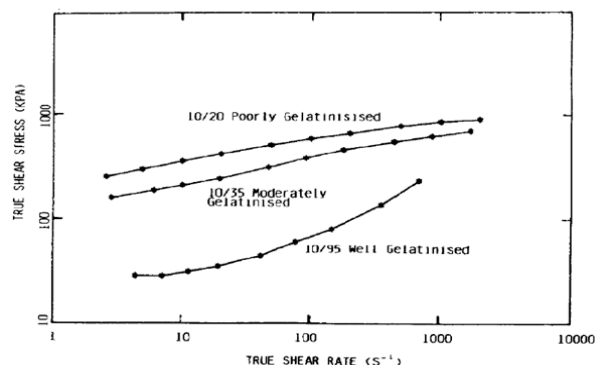
شکل ۵ منحنی جریان آمیزه سه پایه بر پایه نیتروسولولز، نیتروگلیسرین و نیتروگوانیدین [۲۲].

مرزی دارای مقادیر بالاتری از فاز پخش کننده (محمل) نسبت به توده آمیزه پیشرانه است [۲۴]. پاستور و همکاران دریافتند افزایش نیروی عمودی (Normal Force) در حین رئومتری با استفاده از صفحات موازی شیاردار از ۵ تا ۲۰ نیوتن منجر به انتقال سرخوردگی به شدت‌های برشی بالاتر و کاهش مقدار آن شد، (شکل ۶) این گروه با استفاده از روش یوشیمورا و پرودهم توانستند سرعت سرخوردگی بر روی دیواره رئومتر با صفحات موازی را برحسب تنش برشی محاسبه کنند.

$$\dot{\gamma}_{ap} = \dot{\gamma}_R + \frac{2.U_s}{H} \quad (1)$$

$$\tau_R = \frac{M}{2\pi R^3} \left(3 + \frac{d(\ln M)}{d(\ln \dot{\gamma}_R)} \right) \quad (2)$$

که در این معادلات، $(\dot{\gamma}_{ap})$ شدت برشی ظاهری، $(\dot{\gamma}_R)$ شدت برشی واقعی، U_s سرعت سرخوردگی، H فاصله میان دو صفحه رئومتر، τ_R تنش برشی ظاهری، M گشتاور اعمالی از سوی رئومتر و R شعاع صفحات رئومتر است. عرض از مبدا و شیب خط حاصل از ترسیم نرخ برشی ظاهری بر حسب معکوس فاصله میان دو صفحه، به ترتیب برابر با شدت برشی واقعی و دو برابر سرعت سرخوردگی بر روی دیواره است. این گروه با در نظر گرفتن یک لایه گذرا (Transition Layer) میان لایه سرخوردگی (Slip Layer) و توده (Bulk)، اختلاف مدول ذخیره و اتلاف در ورود از ناحیه خطی به غیرخطی آمیزه را توجیه کردند، شکل ۷. بر اساس این نظریه، لایه گذار نسبت به لایه توده دارای مدول ذخیره کمتر و مدول اتلاف بیشتر بود. وجود این لایه موجب تأخیر در مشاهده انتقال از ناحیه خطی به غیرخطی در مدول اتلاف نسبت به مدول ذخیره بود. بر اساس این نظریه، افزایش

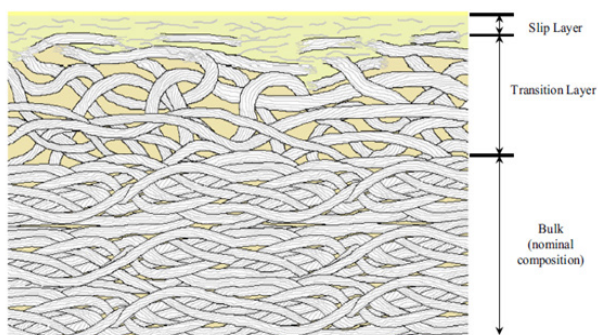


شکل ۴ تأثیر ژل شدن بر منحنی جریان آمیزه نیتروسولولز-نیتروگلیسرین در سه حالت ژل شدن ضعیف، متوسط و مناسب [۹].

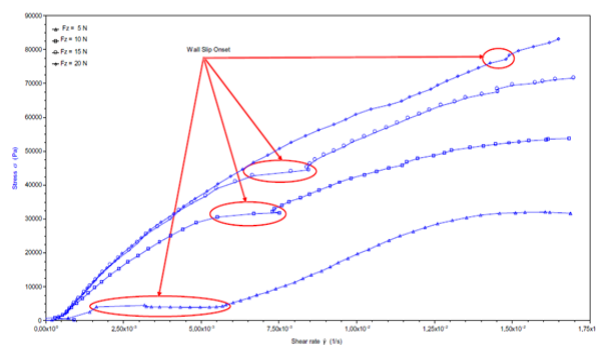
[۲۱] ژلینگی بازگشت پذیر با دمای نیتروسولولز در حلال‌های مختلف بررسی را کردند. آنان ارتباط معکوس غلظت ژلینگی با جرم مولکولی نیتروسولولز و بیشتر بودن غلظت ژلینگی از غلظت گره خوردگی را به نقش اصلی گره خوردگی در ماهیت اتصالات ژل برگشت پذیر ارتباط دادند. از طرف دیگر استفاده از مدل فری و الدرچ نشان داد تعداد زنجیرهای شرکت کننده در اتصالات (Junctions) به ویژه در جرم‌های مولکولی پایین، بیشتر از دو بوده که نشان دهنده حضور سازوکار تجمیع قطعه‌ها (Association of Segments) در اتصالات به عنوان سازوکار دوم و پایدارکننده اتصالات است. نتایج نشان داد با افزایش اختلاف پارامتر حلالیت نیتروسولولز و حلال، دمای ژلینگی و پایداری ژل افزایش یافت.

پاستور و همکاران [۲۲] دریافتند اندازه گیری منحنی جریان آمیزه دو یا سه پایه منجر به عدم دستیابی به منحنی کامل جریان در نرخ برش بالاتر از ۱ می شود، شکل ۵. به عبارت روشن تر، گرانروی بسیار بالای این آمیزه شبه جامد و پدیده سرخوردگی موانع دستیابی به منحنی کامل جریان هستند. آنان پیشنهاد دادند، استفاده از آزمون جاروب بسامد در ناحیه خطی و استفاده از قانون کاکس-مترز منجر به منحنی کامل گرانروی بر حسب زمان می شود.

از پدیده‌های بسیار مهم در بررسی رئولوژی آمیزه‌های با درصد بالای جامد همچون پیشرانه‌های دو پایه و سه پایه، سرخوردگی بر روی دیواره و تأثیر آن بر توابع موادی است. پدیده سرخوردگی مربوط به مهاجرت ذرات از دیواره به سمت توده و تشکیل لایه نازک در ناحیه مرزی با دیواره است. این پدیده منجر به کاهش گرانروی ظاهری نسبت به گرانروی واقعی آمیزه می شود [۲۳]. این مسئله موجب اندازه گیری تنش تسلیم بسیار کمتر از مقدار واقعی آمیزه می شود. این لایه نازک



شکل ۷ تصویری از سه لایه سرخور، گذار و توده در آمیزه پیشرانه بر پایه نیتروسولولز [۲۳].



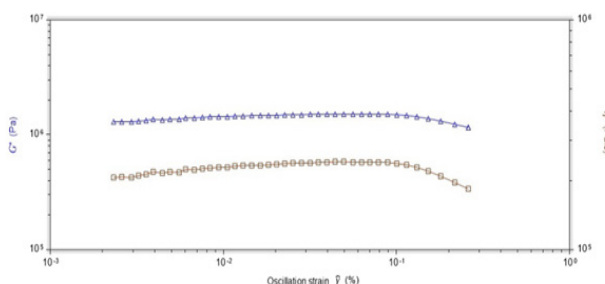
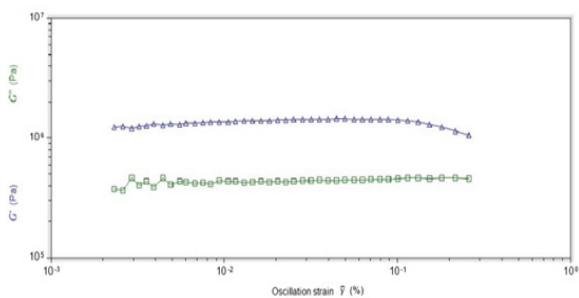
شکل ۶ تأثیر نیروی نرمال (عمودی) اعمالی بر منحنی جریان و کاهش سرخوردگی و انتقال آن به شدت‌های برشی بالاتر [۲۳].

دارای رفتار عملکردی و بالستیکی مناسب و مطلوبی بوده است. به‌عنوان مقدار مطلوب و مناسب از ملزومات این روش است. میزان انحراف مقادیر متوسط اندازه‌گیری شده مدول پیچیده نمونه‌های تصادفی از مدول پیچیده آمیزه با خواص عملکردی مطلوب، به‌عنوان معیار تصمیم‌گیری برای کیفیت آمیزه در هر مرحله از مراحل تولید است. آنان این روش را برای کنترل کیفیت مراحل مختلف تولید پیشرانه نیتروسولولزی با روش ساخت اکستروژن کوبه‌ای (Ram Extrusion) به‌کار بردند. پیشرانه‌های نیتروسولولزی با روش اکستروژن پیچی (Screw Extrusion) نیز قابل تولید هستند. متغیرهای لازم در کنترل کیفیت فرایند

تنش برشی موجب افزایش گرادیان سرعت در لایه سرخور شده و افزایش نیروی اعمالی عمودی در حین رنومتی منجر به کاهش ضخامت لایه سرخور شد.

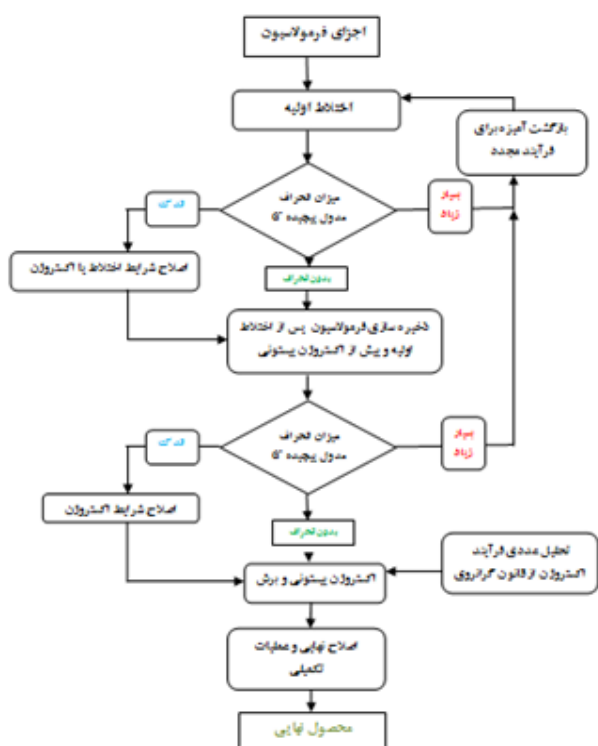
۳ کنترل کیفیت اختلاط

پاستور و همکاران دریافتند [۱۲، ۲۵] استفاده از مدول پیچیده و ارتباط آن با زمان و یا توان مصرفی در حین اختلاط ناپیوسته آمیزه سه‌پایه نیتروسولولز-نیتروگلیسرین-نیتروگوانیدین منجر به دستیابی به روشی کارآمد برای کنترل کیفیت آمیزه حاصل از اختلاط خواهد شد. آنان متوسط مدول پیچیده (Complex Modulus) ناحیه خطی، در آزمون جاروب دامنه (Amplitude Sweep) چندین نمونه اتفاقی را معیار مناسبی برای سنجش کیفیت اختلاط اعلام کردند. به‌عبارت روشن‌تر، خواص بالستیکی، فیزیکی و مکانیکی وابسته به کیفیت اختلاط بوده و قرارگرفتن در بازه مطلوب مدول پیچیده، تعیین‌کننده کیفیت اختلاط خواهد بود. این آمیزه سه‌پایه در واقع شامل ژلینگی زنجیرهای نیتروسولولز در حضور نیتروگلیسرین، نیتروگوانیدین و حلال‌ها و برخی افزودنی‌هاست که به‌صورت فیزیکی شبکه شده است. از مدول پیچیده حاصل از آزمون جاروب دامنه در ناحیه خطی برای کنترل کیفیت محصول سوخت دوپایه نیتروسولولز/نیتروگلیسرین نیز استفاده شد، شکل ۸ [۲۶]. بالاتر بودن مدول ذخیره از مدول اتلاف در آزمون جاروب بسامد نشان‌دهنده رفتار شبه‌جامد این سوخت دو پایه است.



شکل ۸ مدول ذخیره و اتلاف (بالا) و مدول و گرانیوی پیچیده (پایین) آمیزه پیشرانه دوپایه بر پایه نیتروسولولز و نیتروگلیسرین در آزمون جاروب دامنه [۲۶].

پیشنهاد پاستور و همکاران بر مبنای متوسط‌گیری از مدول پیچیده حاصل از چندین مورد نمونه‌گیری تصادفی آمیزه پیشرانه، در هر یک از مراحل تولید و محاسبه انحراف از میزان مطلوب، به‌عنوان معیار سنجش کیفیت اختلاط بود [۲۷]. به‌عبارت روشن‌تر، ثبت رفتار رنولوژیکی در هر یک از مراحل تولید آمیزه‌ای که



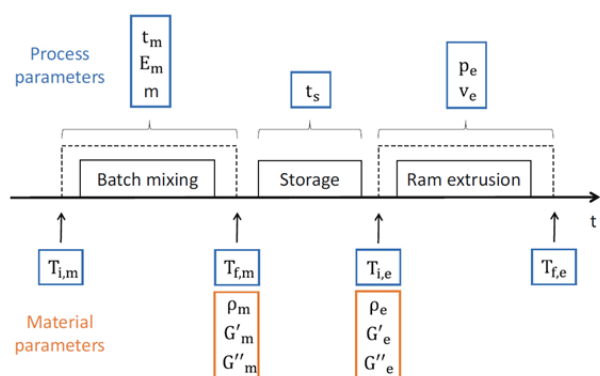
شکل ۱۰ طرح پیشنهادی بهبود فرایند تولید پیشرانه دوپایه با استفاده از مدول پیچیده [۲۶].

پیچیده و متغیرهای فرایندی، امکان کنترل فرایند در صورت مشاهده اختلاف اندک میان مدول پیچیده نمونه‌های تصادفی و نمونه‌های مطلوب امکان‌پذیر می‌شود. روابط تجربی در جدول ۱ نشان داده شد.

به بازه زمانی میان اختلاط اولیه و پیش از فرایند اکستروژن پیستونی، زمان ذخیره‌سازی اطلاق می‌شود. این زمان یک فرایند نبوده ولی به دلیل تبخیر حلال، موجب تغییر رفتار رئولوژی آمیزه می‌شود. پاستور و همکاران [۲۸] با استفاده از آزمون

جدول ۱ روابط تجربی میان متغیرهای فرایندی و مدول پیچیده.

متغیرها	معادله
رابطه مدول پیچیده و انرژی اختلاط در مخلوط کن	$G_m^* = 2.28 \cdot 10^6 - 202.38 \cdot E_m$
رابطه تغییرات مدول پیچیده و زمان ذخیره‌سازی	$\Delta G^* = \frac{1}{(1 + e^{1263.74 - ts/254.55})}$
رابطه مدول پیچیده و فشار اکستروژن	$P_e = 14.07 + 8.31 \cdot 10^{-5} \cdot G_e^*$



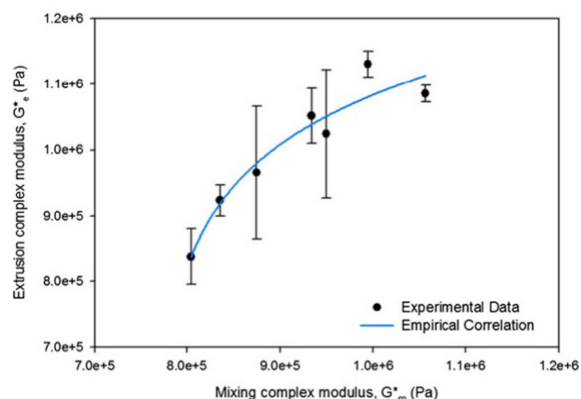
شکل ۹ متغیرهای مادی و فرایندی در کنترل کیفیت پیشرانه‌های بر پایه نیتروسولوز [۱۲].

تولید پیشرانه‌های بر پایه نیتروسولوز به روش اکستروژن پیستونی توسط پاستور و همکاران پیشنهاد شد، شکل ۹ [۱۲]. مراحل تولید شامل اختلاط اولیه در مخلوط‌کن، ذخیره‌سازی آمیزه و در نهایت اکستروژن پیستونی است. متغیرهای فرایندی آبی رنگ و متغیرهای مادی نارنجی رنگ هستند. متغیرهای فرایندی عبارتند از: زمان اختلاط اولیه در مخلوط‌کن t_m ، انرژی اعمالی بر آمیزه در مخلوط‌کن E_m ، وزن اختلاط m ، دمای اولیه پیش از اختلاط در مخلوط‌کن $T_{i,m}$ ، دمای پس از مخلوط‌کن $T_{f,m}$ ، زمان ذخیره‌سازی t_s ، فشار اکستروژن در حالت پایا P_e ، سرعت اکستروژن V_e ، دمای پیش از اکستروژن $T_{i,e}$ و دمای پس از اکستروژن $T_{f,e}$ متغیرهای چگالی و مدول ذخیره و اتلاف پس از اختلاط اولیه و پیش از اکستروژن مادی هستند. ترکیب مدول ذخیره و اتلاف و استفاده از مدول پیچیده در این روش به منظور افزایش سرعت عمل کفایت می‌کند [۱۲].

بر این اساس، طرح پیشنهادی به منظور بهینه‌سازی فرایند تولید پیشرانه دوپایه بر پایه اندازه‌گیری مدول پیچیده پیشنهاد شد، شکل ۱۰. در انتهای هر یک از مراحل اختلاط در مخلوط‌کن و ذخیره‌سازی، مقدار مدول پیچیده با مقادیر مطلوب مقایسه می‌شود. در صورت عدم اختلاف، آمیزه وارد فرایند بعدی می‌شود و در صورت اختلاف قابل توجه به مرحله قبل بازگردانده می‌شود. در صورت اختلاف اندک، شرایط فرایند در آن مرحله با استفاده از روابط تجربی میان مدول پیچیده و متغیرهای فرایندی اصلاح می‌شود، جدول ۱.

در واقع آنان تلاش کردند روابط تجربی میان انرژی اعمالی در مخلوط‌کن (Kneader)، زمان ذخیره‌سازی (Intermediate Storage Time) میان اختلاط و اکستروژن و فشار اعمالی در حین اکستروژن کوبه‌ای با مدول پیچیده در هر یک از این مراحل برقرار نمایند. با استفاده از این روابط تجربی میان مدول

در مشخصات زنجیر نیتروسولولز همچون جرم مولکولی یا میزان نیتراشه شدن حساس بوده و می‌توان آن را به‌عنوان اثر انگشت نیتروسولولز در کنترل کیفیت مواد اولیه در نظر گرفت. علاوه بر این محلول‌های غلیظ نیتروسولولز دارای تنش تسلیم بوده و با تبعیت از مدل هرشل-بالکی با افزایش غلظت نیتروسولولز توان آن به سمت یک میل می‌کند. رفتار رقیق‌شوندگی با زمان از دیگر مشخصات محلول‌های غلیظ نیتروسولولز است. شکست ساختار بلوری و رشته‌ای نیتروسولولز در حضور حلال و عامل نفوذکننده منجر به ژل شدن نیتروسولولز می‌شود. ژل شدن منجر به کاهش قابل توجه شیب منحنی جریان آمیزه‌های نیتروسولولز می‌شود. از دیگر موارد قابل توجه در بررسی آمیزه‌های پیش‌رانه بر پایه نیتروسولولز، مهاجرت زنجیرهای نیتروسولولز به سمت توده و تشکیل لایه نازک در نزدیکی دیواره رنومتر است. این پدیده که از آن به‌عنوان سرخوردگی در دیواره یاد می‌شود با اعمال نیروی عمودی در حین رنومتري و استفاده از صفحات شیاردار کاهش می‌یابد. بررسی منابع علمی نشان داد مدول پیچیده آزمون جاروب دامنه معیار مناسبی برای کنترل کیفیت بخش‌های مختلف تولید پیش‌رانه‌های برپایه نیتروسولولز است. بر این اساس میزان انحراف از مدول پیچیده تعیین‌کننده تغییر شرایط تولید در آن مرحله و بازگشت به مرحله قبل برای بازتولید است.



شکل ۱۱ تغییرات مدول پیچیده پس از اختلاط اولیه و مدول پیچیده پیش از اکستروژن با گذشت زمان ذخیره‌سازی فرمول‌های مختلف [۲۸].

جاروب دامنه، ارتباط میان توابع موادی در انتهای اختلاط اولیه و پیش از اکستروژن کوبه‌ای را اندازه‌گیری کردند، شکل ۱۱. این روش عمومی بوده و از آن می‌توان برای تهیه انواع پیش‌رانه‌های تک‌پایه و سه‌پایه و ... با روش‌های تولید مختلف استفاده کرد.

۴ نتیجه‌گیری

مرور منابع علمی نشان داد محلول‌های غلیظ نیتروسولولز رفتار شبه‌جامد نشان می‌دهند. آزمون جاروب بسامد به هرگونه تغییر

مراجع

1. Golubev A., Neshitova A., Singin P., Kuvshinova S., Burmistrov V., Koifman O., Plasticization of Cellulose Nitrate by 4-Nitroptalic Acid Esters, *Russian Journal of General Chemistry*, 87, 3086-3092, **2017**.
2. Kim S.T., Lim J.Y., Choi H.J., Hyun H., Solution Characteristics of Nitrocellulose, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12, 161-164, **2006**.
3. Kotter L.N., Groven L.J., Hansen Solubility Parameters of Nitrocellulose and Application Toward Printable Energetics, *Langmuir*, 38, 8766-8772, **2022**.
4. Mattar H., Baz Z., Saleh A., Shalaby A., Azzazy A.E., Salah H., Ismail I., Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications, *Water Energy Food Environ. J*, 3, 1-15, **2020**.
5. Sule R., Rivera G., Gomes A.V., Western Blotting (Immunoblotting): History, Theory, Uses, Protocol and Problems, *BioTechniques*, In Press, **2023**. DOI: 10.2144/btn-2022-0034
6. Fernández J.G., Almeida C.A., Fernández-Baldo M.A., Felici E., Raba J., Sanz M.I., Development of Nitrocellulose Membrane Filters Impregnated with Different Biosynthesized Silver Nanoparticles Applied to Water Purification, *Talanta*, 146, 237-243, **2016**.
7. Kuracina R., Szabová Z., Kosár L., Sahul M., Study into Influence of Different Types of Igniters on the Explosion Parameters of Dispersed Nitrocellulose Powder, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 83, 105017, **2023**.
8. Frem D., A Reliable Method for Predicting the Specific Impulse of Chemical Propellants, *Journal of Aerospace Technology and Management*, 10, **2018**.
9. Carter R., Warren R., Extrusion Stresses, Die Swell, and Viscous Heating Effects in Double-Base Propellants, *Journal of Rheology*, 31, 151-173, **1987**.
10. Bobić N., Totovski L., Jelisavac L., Nikolić J., Bošnjakov M.R., Marković S., Drmanić S., The Gelatinization of Nitrocellulose by Primary Stabilizers, *Advanced Technologies*, 6, 31-37, **2017**.
11. Warren R., The Effect of Ageing and Annealing on the Physical Properties of Nitrocellulose Plasticized with Nitroglycerine, *Polymer*, 31, 861-868, **1990**.
12. Pastor J., Franco V., Moratilla P., Lopez-Garcia P., Modeling and Simulation in Industrial Engineering, Elsevier, 1-28, **2018**.
13. Warren R.C., Basic Rheology and Its Application to Nitrocellulose Propellant Processing by Screw Mix-Extruders, Department of Defence, *Defence Science and Technology Organisation*, 1990.
14. Dombe G., Mehilal D., Bhongale C., Singh P.P., Bhattacharya B., Application of Twin Screw Extrusion for Continuous Processing of Energetic Materials, *Central European Journal of Energetic Materials*, 12, 507-522, **2015**.
15. Hu Q., Gu H., Zhang H., Li C., Ying S., Xiao Z., Comparative Study on the Rheological Properties of Cellulose Acetate and Double-Base Propellant, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, In Press, **2023**. DOI:10.1002/prop.202300071.
16. Birinci E., Gevgilili H., Kalyon D.M., Greenberg B., Fair D.F., Perich A., Rheological Characterization of Nitrocellulose Gels, *Journal of Energetic Materials*, 24, 247-269, **2006**.
17. Solovov R., Kazberova A., Ershov B., Special Aspects of Nitrocellulose Molar Mass Determination by Dynamic Light Scattering, *Polymers*, 15, 263, **2023**.
18. Baker F., Healey M., Privett G., The Rheological Properties of Plasticized Nitrocellulose as a Function of Nitrocellulose Precursor, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, 99-102, **1988**.
19. Warren R., The Effect of Liquid Crystal Structure on the Rheological Properties of Nitrocellulose-Dimethylacetamide Solutions, *Rheologica acta*, 23, 544-547, **1984**.
20. Baker F., Carter R., Warren R., The Rheological Assessment of Propellants, in *Rheology Applications*, 3, 591-596, **1980**.
21. Mao C.F., Chen C.H., Thermoreversible Gelation of Nitrocellulose Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 4000-4008, **2003**.
22. Martinez-Pastor J., Franco P., Ramirez-Fernandez F.J., Rheological Characterization of Energetic Materials by Rotational Testing Techniques. in *Engineering Systems Design and Analysis*, American Society of Mechanical Engineers, Copenhagen, Denmark, **2014**.
23. Chin R.J., Lai S.H., Ibrahim S., Wan Jaafar W.Z., Factors Affect Wall Slip: Particle Size, Concentration, and Temperature, *Applied Rheology*, 28, 201815775, **2018**.
24. Kalyon D.M., An Overview of the Rheological Behavior and Characterization of Energetic Formulations: Ramifications on Safety and Product Quality, *Journal of Energetic Materials*, 24, 213-245, **2006**.
25. Pastor J., Ramirez P.F., Lopez-Garcia P., Experimental Analysis of Rheological Behaviour of a Multi-Base Energetic Material During Non-Continuous Mixing, *Procedia Engineer-*

- ing*, 132, 366-372, **2015**.
26. Martinez-Pastor J., Franco P., Franco-Menchon J., Optimization of Extrusion Process of Double-Base Propellants from Their Rheological Properties, *International Journal of Material Forming*, 12, 307-320, **2019**.
27. Martinez-Pastor J., Franco P., Ramirez F., Lopez-Garcia P., Experimental Analysis of Rheological Behaviour of a Multi-Base Energetic Material During Conventional Extrusion, *Procedia Engineering*, 132, 373-380, **2015**.
28. Martinez-Pastor J., Franco P., Ramirez F.J., Lopez-Garcia P.J., Influence of Rheological Behaviour on Extrusion Parameters During Non-Continuous Extrusion of Multi-Base Propellants, *International Journal of Material Forming*, 11, 87-99, **2018**.

