

مروری بر عوامل تاثیر گذار بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پر شده

علی ریاضتی*

تهران، کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش پلیمر

چکیده ...

مواد مرکب بسیار پر شده از دو جزء ماتریس پلیمری و پرکننده‌های مختلف با کسر وزنی بیشتر از ۳۰٪ تشکیل شده است و کاربرد فراوانی در سامانه‌های دفاعی و موتورهای هوا فضایی دارند. هریک از پودرهای فلزی باتوجه به خواص، نوع دانه‌بندی، نوع اندازه ذرات، مورفولوژی می‌توانند بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پر شده تاثیرگذار باشند. بررسی سه نوع پودر فلزی، آلومینیوم، منیزیم و بور که بیشترین کاربرد را در ماده مرکب بسیار پر شده دارند، در این مطالعه انجام شده است. نتایج حاصل از بررسی رفتار جریان نشان داد که با افزایش اندازه ذرات جامد، محتوای پودرهای فلزی و هم‌چنین عامل شبکه‌کننده، گرانیروی و تنش تسلیم دوغاب مواد مرکب افزایش می‌یابد و موجب می‌شود که خواص جریان یافتن دوغاب بدتر و عمر کاربری آن کوتاه‌تر شود. افزایش گرانیروی به علت ذرات جامد ریزتر و افزایش وزن مولکولی و تشکیل اتصالات عرضی در ساختار پیش‌پلیمر است. گرانیروی دوغاب مواد مرکب با افزایش سرعت برشی کاهش می‌یابد و رفتار غیرنیوتنی شبه‌پلاستیک را از خود نشان می‌دهد و مقدار آن به سرعت و زمان نیروی برشی اعمال شده بستگی دارد. ترکیب پودر فلزی بور با پودر منیزیم و یا آلومینیوم می‌تواند تا حد زیادی رفتار جریان ماده مرکب بسیار پر شده را بهبود بخشد.

واژه‌های کلیدی:

مواد مرکب بسیار پر شده،
رفتار جریان،
رفتار جریان،
رفتار شبه‌پلاستیک،
گرانیروی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Ali.riazati77@yahoo.com

۱ مقدمه

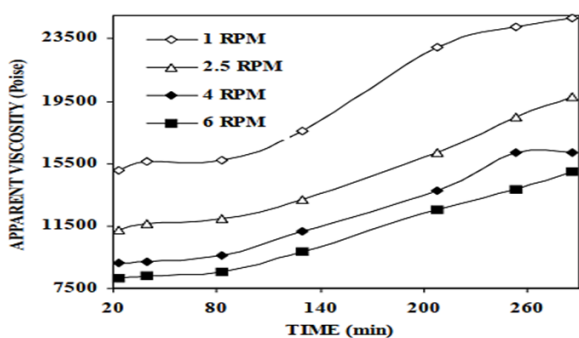
مواد مرکب موادی هستند که از دو یا چند جزء تشکیل شده‌اند که یک فاز آن ماتریس پیوسته و فاز دیگر متفرق ناپیوسته است [۱]. مواد مرکب بسیار پرشده یا تعلیقی‌های غلیظ معمولاً پلیمرهایی با کسر حجمی زیادی از پرکننده‌های ذرات (آلی یا غیرآلی) هستند که در غلظت‌های بالای ۳۰٪ اضافه می‌شوند و می‌توانند ذرات ماکرو، میکرو یا نانو باشند. این ذرات می‌توانند دارای تنوع گسترده‌ای از ترکیب شیمیایی، شکل، اندازه و توزیع اندازه باشند. افزودنی‌هایی که با پلیمر و پرکننده‌ها مخلوط می‌شوند به‌طور قابل توجهی بر رفتار جریان مواد مرکب تأثیر می‌گذارند [۲]. مواد مرکب بسیار پرشده مخلوطی متشکل از یک سامانه ناهمگن است که از سه ماده مختلف حامل یا اتصال‌دهنده پلیمری، اکسیدکننده جامد و افزودنی‌های فلزی است که درصد اجزای تشکیل‌دهنده به تناسب کاربرد برای هر ماده مرکب متفاوت است. بنابراین، رفتار جریان به این مواد و خواص آن‌ها بستگی دارد [۳-۵]. پلی‌بوتادی‌ان با گروه انتهایی هیدروکسیل (HTPB)، پلیمری با وزن مولکولی پایین است که در صنایع مختلف و به عنوان پیش‌پلیمر در سامانه‌های حامل استفاده می‌شود [۶،۷]. در حال حاضر در سراسر جهان مواد مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB پرمصرف‌ترین ماده برای استفاده در سامانه‌ها و پرتابه‌های هوافضایی هستند [۸،۹]. فرمول‌بندی مواد مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB عموماً از یک بستر پلیمری چسبناک با بار جامد که شامل ۶۰٪-۲۰ پودرهای فلزی و ۶۰٪-۲۰ نمک‌های آمونیوم به‌عنوان اکسیدکننده هستند، تشکیل شده‌اند که پس از اختلاط کامل، در قالب یا ریخته‌گری تهیه می‌شود. [۱۰،۱۱]. مواد مرکب بسیار پرشده بسیار ویسکوز و یک ماده نیمه‌جامد هستند که رفتار جریان بسیار پیچیده‌ای را از خود نشان می‌دهند که این رفتار در حین انجام عملیات فرآورش نقش حیاتی را ایفا می‌کند. عوامل مختلفی مانند ترکیبات شیمیایی، فرایندهای ساخت مانند اکستروژن و اختلاط بر رفتار جریان تأثیرگذار بوده که به نوبه خود بر خواص سوزش سامانه‌های هوافضایی نیز تأثیر می‌گذارند. علاوه بر این، افزودن تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) که به‌عنوان یک عامل شبکه‌کننده عمل می‌کند، یک واکنش شیمیایی را ایجاد کرده و رئولوژی ماده مرکب را پیچیده‌تر می‌کند [۱۲].

رئولوژی مطالعه تغییر شکل و جریان ماده است که چگونگی جریان یک ماده در مواجهه با نیروی برشی، دما و زمان‌های مختلف را بیان می‌کند. جریان‌پذیری ماده با گرانیوی (η) اندازه‌گیری می‌شود [۱۳]. شناخت رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده به فرمول‌بندی و فرآورش آن‌ها کمک می‌کند.

زمانی که ذرات جامد در بستر یک سیال قرار می‌گیرند، رفتار جریان سامانه را تحت تأثیر قرار می‌دهند که این امر توسط تغییر در میدان جریان صورت می‌گیرد. خواص جریان دوغاب شاخص اصلی عملکرد فرآیند آماده‌سازی ماده مرکب است. دوغاب مواد مرکب بسیار پرشده یک سامانه پلیمری بسیار پرشده است که در آن ذرات جامد با اندازه‌ها و اشکال مختلف در یک اتصال‌دهنده پلیمری پراکنده می‌شوند. دو مورد بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده نقش اساسی دارند: یکی تأثیر اجزای مواد مرکب که شامل سامانه اتصال‌دهنده و کسر جرمی و توزیع اندازه ذرات اکسند و پودرهای فلزی است. مورد دیگر تأثیر شرایط فرآیند شامل دمای مخلوط کردن، زمان و ترتیب افزودن اجزا است [۱۴]. در مواد مرکب‌های متداول، فاز ماتریس ماده پلیمری بوده و فاز متفرق که درصد کمتری دارد، معمولاً جامد و به‌عنوان پرکننده استفاده می‌شود. درحالی‌که در مواد مرکب بسیار پرشده، اتصال‌دهنده یا جزء پلیمری به‌عنوان جزء کمتر، و فاز پراکنده که همان بار جامد است، بیشترین درصد ماده مرکب را تشکیل می‌دهد. گرانیوی ماتریس یک عامل کلیدی است که باید بهینه شود تا بتواند فرآورش مواد و پراکنش ذرات را بهبود بخشد. انواع مختلف برهمکنش‌ها (ذره-ذره و ذره-ماتریس) برای تفسیر بهتر پدیده‌های ناشی از فرآورش توصیف شده‌اند. هنگامی که ذرات به ماتریس اضافه می‌شوند، به عنوان عوامل بازدارنده عمل می‌کنند که خطوط جریان فاز پیوسته را تغییر می‌دهند و تحرک زنجیره‌ها را محدود می‌کنند. در مواد مرکب بسیار پرشده ذرات به‌طور نزدیک بهم در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و باعث می‌شوند که برهمکنش ذره-ذره بر برهمکنش‌های ماتریس-ذره غالب شود. اصطکاک ثابت بین ذرات منجر به اتلاف انرژی می‌شود و بنابراین مخلوط گرانیوی بیشتری از خود نشان می‌دهد. از این رو، ناحیه خاصی از ذرات تأثیر عمده‌ای بر گرانیوی مخلوط دارد. از سوی دیگر، نحوه اختلاط برای رسیدن به پراکنش و توزیع باکیفیت ذرات در ماتریس به‌منظور به دست‌آوردن یک مخلوط همگن و خواص مطلوب از اهمیت خاصی برخوردار است [۱۵]. دوغاب مواد مرکب بسیار پرشده ۱۰ تا ۱۵٪ محتویات مایع و ۸۵٪ محتویات جامد را تشکیل می‌دهد. گرانیوی دوغاب مواد مرکب بسیار پرشده یک عامل مهم است که نه تنها تحت تأثیر ترکیبات فاز مایع ماده مرکب است، بلکه تحت تأثیر اندازه، محتوا، شکل و خواص سطحی پرکننده‌های جامد نیز است [۱۳]. فرایند اختلاط کامپوزیت‌ها در سه مرحله انجام می‌شود. در فاز پیش اختلاط تمام مواد به جز عامل شبکه‌کننده طی زمان مشخص مخلوط می‌شوند. در مرحله دوم تمام اجزای بار جامد و در مرحله پایانی

مختلف از ۴۰ تا ۹۰ °C رفتار غیر نیوتنی مستقل از زمان را نشان می‌دهد، اما با ادامه واکنش شبکه‌شدن، جریان بیشتر و بیشتر به زمان وابسته می‌شود. شاخص تیکسوتروپیک را می‌توان عاملی برای نشان دادن این وابستگی در نظر گرفت. سیال تیکسوتروپیک جزء سیال‌های وابسته به زمان است؛ یعنی با اعمال نیرو در طول زمان، گرانروی آن‌ها کاهش می‌یابد. دوغاب در تمامی دماها مقدار تنش تسلیم مشخصی را نشان می‌دهد. دوغاب ماده مرکب تا ۵ ساعت پس از افزودن عامل شبکه‌کننده در حدود ۵۰ °C به‌طور معمول قابل جریان است؛ که می‌تواند به‌عنوان دمای مناسب فرآورش دوغاب در نظر گرفته شود. دوغاب دارای یک رفتار جریان پیچیده با تیکسوتروپی و تنش تسلیم است و شاخص تیکسوتروپیک و تنش تسلیم حداقل مقادیر را در دمای مناسب نشان می‌دهد. این دمای بهینه با گذشت زمان به مقادیر کمتری تغییر می‌کند. تاثیر کلی افزایش تنش برشی یا گرانروی با گذشت زمان است [۱۹].

ماهانتا (Mahanta) و همکارانش رفتار جریان یک ماده مرکب جامد را با نرخ بارگذاری ۸۶٪ و همراه عامل شبکه‌کننده TDI را بررسی کرده‌اند. گرانروی دوغاب در محدوده دمایی ۶۰-۴۰ °C در زمان‌های متفاوت تا ۵ ساعت پس از پایان اختلاط (EOM) اندازه‌گیری شده است و شاخص‌های گرانروی و شبه‌پلاستیک مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. گرانروی نمونه دوغاب مواد مرکب بعد از اضافه کردن عامل شبکه‌کننده TDI در دماهای ۴۰، ۴۵، ۵۰ و ۶۰ °C هر یک در حمام آب گرم به‌صورت جداگانه اندازه‌گیری می‌شود. اندازه‌گیری گرانروی دوغاب توسط دستگاه ویسکومتر بروکفیلد سری HADV2 با تیغه T-E و با سرعت برشی‌های ۱، ۲/۵، ۴ و ۶ rpm انجام می‌شود. شکل ۱ تغییرات گرانروی دوغاب ماده مرکب با دمای نگهداری ۴۰ °C را در بازه‌های زمانی و سرعت برشی‌های متفاوت نشان می‌دهد [۲۰].



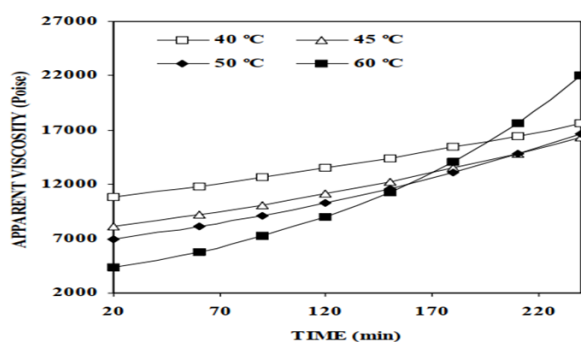
شکل ۱ تاثیر زمان و سرعت برشی بر گرانروی دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده [۲۰].

عامل شبکه‌کننده اضافه می‌شود. از آنجا که واکنش شبکه‌کننده پس از اضافه کردن عامل شبکه‌کننده به مخلوط دوغابی آغاز می‌شود، زمان بهینه فرایند ریخته‌گری پس از اضافه کردن عامل شبکه‌کننده محدود می‌شود. در نتیجه با پیشرفت واکنش، گرانروی سامانه افزایش می‌یابد. بالا رفتن سرعت افزایش گرانروی می‌تواند باعث کاهش اطمینان‌پذیری و افزایش حباب و عیوب دیگر در دوغاب شود [۱۶]. دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده بر پایه HTPB باید در پایان اختلاط گرانروی مناسبی داشته باشد تا ریخته‌گری به سهولت انجام گیرد. گرانروی پایین دوغاب ماده مرکب جامد باعث همگن شدن مواد تشکیل‌دهنده در دوغاب ماده مرکب می‌شود [۱۷]. در سامانه‌های بسیار رقیق، پرکننده‌ها به اندازه‌ای از هم فاصله دارند که تعامل بین آن‌ها ناچیز است و رفتار جریان آن‌ها به شدت تغییر می‌کند. زمانی که غلظت بیش از ۱۵٪ افزایش می‌یابد، به یک رفتار جامد مانند نزدیک می‌شود که این رفتار نیز تابعی از شکل و اندازه ذرات است [۱۸]. شبه‌پلاستیسیته نقش مهمی در اختلاط و ریخته‌گری دوغاب ماده مرکب دارد. در هنگام اختلاط گرانروی دوغاب در اطراف پره همزن با افزایش سرعت تغییر می‌کند. جریان مناسب مخلوط در فرآیند ریخته‌گری برای جلوگیری از ایجاد حفره‌ها (Voids) و سایر عیوب در مواد مرکب مدنظر است. علت آن این است که این عیوب می‌توانند سرعت سوزش ماده مرکب را افزایش دهند و منجر به افزایش ناگهانی فشار موتور و اختلال در عملکرد موتور شوند. بنابراین، شبه‌پلاستیسیته دلیل اصلی تعیین برخی عوامل اختلاط مانند هندسه همزن، تعداد همزن‌ها، زمان اختلاط، سرعت همزن، نوع و حداکثر توان همزن است. بهینه‌سازی این عوامل منجر به عملکرد اختلاط بهتری می‌شود. به‌منظور مناسب بودن رفتار شبه‌پلاستیک دوغاب ماده مرکب، فناوری‌های ریخته‌گری مختلفی مانند ریخته‌گری در خلأ و ریخته‌گری تحت فشار توسعه داده شده است. دوغاب مواد مرکب بسیار پر شده معمولاً دارای شاخص شبه‌پلاستیک (n) از ۱-۰/۶ است. ریخته‌گری در خلأ با دوغابی که دارای شاخص شبه‌پلاستیسیته ۱-۰/۸ است، گزارش شده است؛ بنابراین، توسعه دانش شبه‌پلاستیسیته دوغاب ماده مرکب با تغییرات درصد پودرهای فلزی بسیار مهم است [۱۳].

۲- عوامل تاثیر گذار بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پر شده

۲-۱ تاثیر دما

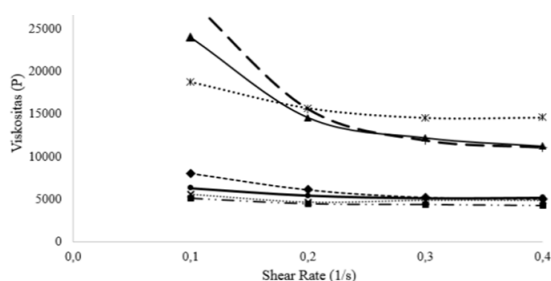
در مطالعه موتیا (Muthiah) و همکارانش مشخص شده است که دوغاب بلافاصله پس از افزودن عامل شبکه‌کننده در دمای



شکل ۳ رفتار افزایش گرانیوی ماده مرکب بسیار پر شده با گذشت زمان [۲۰].

۲-۲ تاثیر عامل سرعت برشی همزن و مدت زمان اختلاط

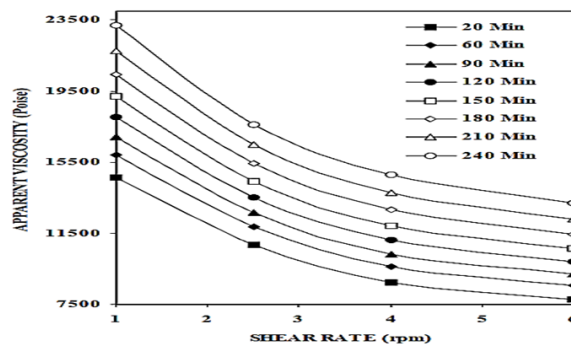
رستاسری (Restasari) و همکارانش تاثیر عامل سرعت برشی همزن و مدت زمان اختلاط ماده مرکب بسیار پر شده را مورد مطالعه قرار داده اند. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است گرانیوی در تمام ترکیب دوغاب ماده مرکب با افزایش سرعت برشی کاهش می یابد و رفتار شبه پلاستیک را نشان می دهد. این رفتار ناشی از ساختار مولکولی اتصال دهنده و چگالی فشردگی (Paking) پرکننده است. عوامل مختلفی مانند اندازه ذرات، برهم کنش بین ذرات نقش مهمی ایفا می کنند. با افزایش محتوای آلومینیوم، گرانیوی دوغاب ماده مرکب نیز افزایش می یابد. برای توضیح این روند، تاثیر اندازه ذرات آلومینیوم قابل توجه است. با محتوای اندک آلومینیوم توانایی جریان آلومینیوم همراه با اتصال دهنده، هنگام اعمال نیروی برشی بر روی آن، شاخص شبه پلاستیسیته و گرانیوی کم است. با افزایش مقدار آلومینیوم، برهم کنش بین ذرات آلومینیوم افزایش یافته و لخته ها (Flocs) را تشکیل می دهند. لخته ها جریان دوغاب ماده مرکب را مهار می کنند و گرانیوی افزایش می دهند. با افزایش سرعت برشی، لخته ها تجزیه و گرانیوی کمتر می شود و دوغاب شبه پلاستیک تر می شود [۱۳].



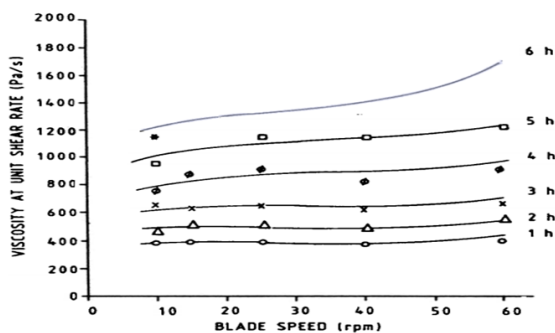
شکل ۴ نمودار گرانیوی در برابر سرعت برشی دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده پس از اختلاط [۱۳].

نمایی از شکل کلی $\eta = ae^{bt}$ است که در آن a و b ثابت های تجربی هستند، اندازه گیری شده است [۲۰]. شکل ۲ روند تغییرات گرانیوی دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده با دمای نگهداری 40°C تا زمان کهولت ۲۴۰ دقیقه را با سرعت برشی متفاوت نشان می دهد. با افزایش سرعت برشی، گرانیوی دوغاب کاهش می یابد. این رفتار نشان دهنده ماهیت شبه پلاستیسیته دوغاب ماده مرکب است. برای سیال غیر نیوتنی، چنین است که اگر گرانیوی با سرعت برشی کاهش یابد، میزان کاهش، شاخص شبه پلاستیک است. ماهیت شبه پلاستیسیته دوغاب بر حسب شاخص شبه پلاستیسیته بیان می شود که ویژگی فیزیکی ذاتی ماده است. جریان دوغاب بسیار بارگذاری شده با مدل سیال قانون توانی ($\eta = Kx^m$) اندازه گیری می شود که در آن شاخص شبه پلاستیک (m) و شاخص گرانیوی (K) است. برای شبه پلاستیک ها، m حدوداً بین ۰ و -۱ تغییر می کند [۲۰].

شاخص گرانیوی در دماهای مختلف برای دوغاب ماده مرکب نشان داده است که دوغاب مذاب در دمای پایین تر به رفتار نیوتنی نزدیک می شود و در دمای بالاتر رفتار غیر نیوتنی بیشتری دارد. علاوه بر این شاخص گرانیوی دوغاب صرف نظر از دما با گذشت زمان افزایش می یابد. این افزایش گرانیوی به دلیل واکنش شبکه شدن و ایجاد اتصالات عرضی در دوغاب ماده مرکب است. نقش دما بر واکنش شبکه شدگی بسیار مشهود است؛ با 10°C افزایش دما سرعت واکنش شبکه شدگی تقریباً قابل ملاحظه است. نگهداری دوغاب در دمای بالا باعث شبکه شدگی سریع و کاهش سرعت ریخته گری و همچنین عمر کاربری (Pot Life) می شود. تغییرات گرانیوی به عنوان تابعی از زمان برای دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده در شکل ۳ آورده شده است و نشان می دهد که گرانیوی اولیه نمونه در دمای نسبتاً بالا کمتر از بقیه دماها است، ولی با افزایش زمان شبکه شدگی، گرانیوی دوغاب به سرعت افزایش می یابد [۲۰].



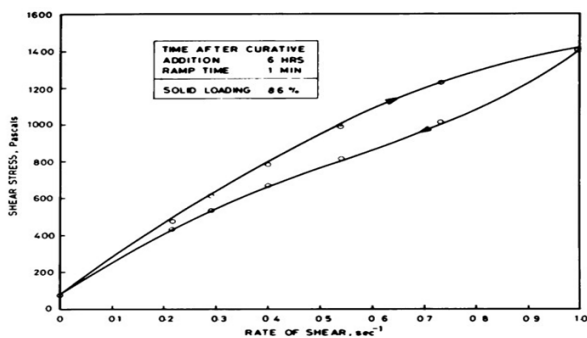
شکل ۲ تاثیر سرعت برشی بر گرانیوی دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده در فواصل زمانی مختلف [۲۰].



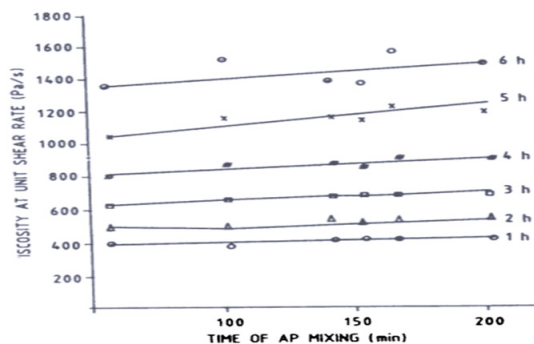
شکل ۶ تاثیر سرعت اختلاط بر گرانیوی ماده مرکب بسیار پرشده در سرعت برشی واحد [۲۱].

مطالعه قرار داده‌اند. تأثیر بارگذاری جامد بر رفتار رئولوژیکی ماده مرکب بسیار پرشده حاوی آلومینیوم و تغییر بارگذاری جامد (۰-۷۸٪) با ثابت نگه‌داشتن مقدار آلومینیوم در ۱۸٪ و اثر زمان شبکه‌شدگی در شکل ۷ نشان داده شده است. بارگذاری جامد تا ۷۸٪، دوغاب رفتار نیوتنی را نشان می‌دهد و مقدار n برابر واحد است. از طرف دیگر در محدوده ۷۶-۸۷٪ بارگذاری جامد دوغاب رفتار ویسکوپلاستیک وابسته به زمان با n کوچک‌تر از یک داشته و مقدار محدود تنش تسلیم را نشان داده است. در مقادیر بالاتر از ۸۶٪، مشخصات تیکسوتروپی، طبیعت وابسته به زمان را نشان داده است. دوغاب تا مقدار بارگذاری جامد ۸۹٪ جریان پذیر بوده و بالاتر از آن به صورت کلوخه‌های ناهمگن و ناچسبیده دیده شده است [۲۲].

شکل ۸ تاثیر نسبت حجمی AP درشت به ریز را بر گرانیوی ماده مرکب بسیار پرشده را نشان می‌دهد. مشاهده شده است که گرانیوی ماده مرکب با محتوای AP ریز افزایش می‌یابد. حداقل گرانیوی زمانی ظاهر می‌شود که ذرات درشت و ریز در فشرده شدن باشند و گرانیوی با افزایش قطر ذرات کوچک‌تر بسیار افزایش می‌یابد [۲۲].



شکل ۷: رئوگرام دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده پس از افزودن شبکه‌کننده [۲۲].



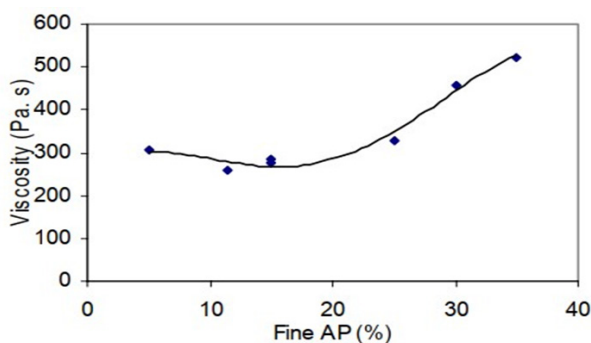
شکل ۵ تاثیر زمان اختلاط AP بر گرانیوی ماده مرکب بسیار پرشده در سرعت برشی واحد [۲۱].

موتیا (Muthiah) و همکارانش به مطالعه تاثیر سرعت و زمان اختلاط بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده پرداخته‌اند. زمان و سرعت اختلاط مستقیماً بر گرانیوی مواد مرکب تاثیر می‌گذارند؛ بنابراین، بهینه‌سازی این عوامل بر اساس نیازهای نهایی ماده مرکب از جمله سرعت سوزش، خواص مکانیکی و خواص جریان ضروری است. با توجه به عوامل جریان، زمان اختلاط دوغاب برای فرمول‌بندی می‌تواند ۱۸۰ دقیقه در سرعت اختلاط ۲۵-۱۸ دور در دقیقه ثابت نگه داشته شود و با افزایش زمان اختلاط واکنش شبکه‌شدن غالب می‌شود [۲۱]. تأثیر افزایش زمان اختلاط پس از افزودن ذرات نمک آمونیوم (AP) (حفظ زمان اختلاط پس از افزودن عامل شبکه‌کننده یکسان) بر گرانیوی در سرعت برشی واحد (۱ rpm) در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش زمان اختلاط به دلیل مرطوب شونده‌گی بهتر اتصال‌دهنده-پرکننده گرانیوی تمایل به کاهش دارد. همچنین، تمایل به افزایش گرانیوی از طریق کاهش اندازه ذرات نمک آمونیوم ناشی می‌شود. مشخص شده است فرمول‌بندی ماده مرکب‌ای که دارای ذرات ریزتر نمک آمونیوم است، افزایش گرانیوی بالاتری را از خود نشان می‌دهد. این تاثیرات متناقض باعث می‌شود که گرانیوی ثابتی در طول مرحله اولیه پخت وجود داشته باشد [۲۱].

تأثیر تغییر در سرعت اختلاط در شکل ۶ نشان داده شده است. شاخص گرانیوی بدون توجه به سرعت اختلاط در مرحله اولیه شبکه‌شدگی تا حدودی ثابت می‌ماند؛ اما با گذشت زمان، با تغییر سرعت اختلاط افزایش می‌یابد [۲۱].

۲-۳ تاثیر اندازه ذرات جامد

موتیا (Muthiah) و همکارانش تاثیر بارگذاری جامد حاوی ذرات آلومینیوم، اندازه ذرات نمک آمونیوم (AP) را بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده با عامل شبکه‌کننده TDI مورد

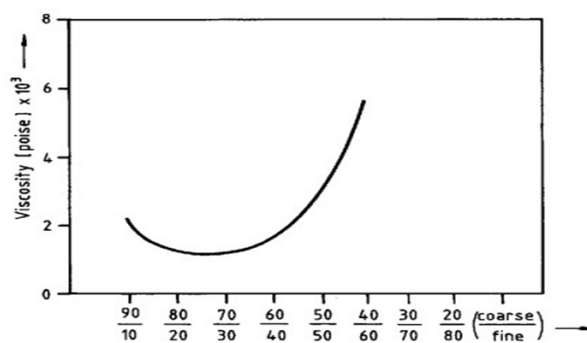


شکل ۹ تاثیر مقدار AP ریز بر گرانروی ماده مرکب بسیار پر شده [۲۴].

بودن سطح ویژه AP افزایش می یابد [۲۵].

۲-۳-۲ تاثیر نانو و میکرو ذرات Al

در مطالعه پنگ و همکاران از دو ترکیب متفاوت برای تعیین نقش نانو Al بر گرانروی استفاده شده است. در ترکیب ۱ از ۱۲٪ HTPB، ۱۵٪ Al و ۱۰٪ نانو Al، ۷۱٪ AP با دو اندازه در محدوده ۱ تا ۵ میکرون و ۲٪ مواد تشکیل دهنده دیگر استفاده شده است. دمای اختلاط دوغاب ماده مرکب ۵۰ °C است. گرانروی ترکیب ۱ با افزایش زمان اختلاط به تدریج افزایش می یابد، اما با اضافه کردن نانو Al به ماده مرکب، گرانروی ترکیب ۲ با افزایش زمان اختلاط، بیش از ۷۰٪ افزایش می یابد. خواص جریان (گرانروی و تنش تسلیم) ذرات فلزی نانو Al در اتصال دهنده HTPB با نرم کننده DOS برای تعیین خواص فرآیند آماده سازی ماده مرکب بسیار پر شده استفاده شده است. گرانروی و تنش تسلیم پس از ۱، ۳ و ۵ ساعت اندازه گیری شده و نتایج در جدول ۱ آورده شده است. مشاهده شده است که گرانروی و تنش تسلیم دوغابها در مدت زمان ۱ ساعت تغییرات کمی داشته است (به ترتیب ۴/۹ Pa.s-۲۲/۳۸ Pa و ۳/۵-۹/۱۴) که ممکن است به دلیل گرانروی اتصال دهنده HTPB برای ته نشینی ذرات فلزی در دمای ۵۰ °C باشد [۲۶]. هنگامی که زمان نگهداری از ۱ به ۵ ساعت افزایش یافته است، گرانروی و تنش تسلیم هر دو به تدریج با گذشت زمان افزایش



شکل ۸ تاثیر نسبت حجمی AP درشت به ریز بر گرانروی ماده مرکب بسیار پر شده [۲۳].

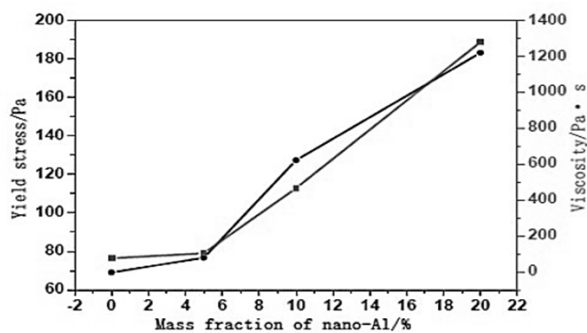
گرانروی ماده مرکب بسیار پر شده با افزایش AP ریز تا ۲۵٪ کاهش می یابد اما AP ریز فراتر از ۲۵٪ گرانروی را به صورت نمایی افزایش می دهد. گرانروی دوغاب ماده مرکب به طور قابل توجهی با اندازه ذرات AP تغییر می کند. افزایش نمایی گرانروی وقتی مقدار AP ریز از ۲۰٪ از کل فرمول بندی عبور می کند، دیده می شود. وقتی مقدار AP ریز به ۳۵٪ می رسد گرانروی به سرعت افزایش یافته و باعث ایجاد مشکل در ریخته گری می شود. گرانروی دوغاب ماده مرکب پیش مخلوط شده با افزایش زمان کاهش می یابد. شکل ۹ نشان دهنده تاثیر AP ریز بر گرانروی دوغاب مواد مرکب بسیار پر شده است [۲۴].

۲-۳-۱ تاثیر نانو ذرات AP

در ابتدا محتوای نانو ذرات AP در فرمول بندی ماده مرکب بسیار پر شده با بارگذاری ۸۶٪ به میزان ۱٪ حفظ می شود و بعد از آن به ۵٪ افزایش می یابد. داده های آزمایش گرانروی دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده نشان می دهد که گرانروی بعد از ۲ ساعت برای ترکیب ۱ با ۱٪ نانو ذرات AP، از ۸۶۴ Pa.s به ۱۰۸۸ Pa.s افزایش می یابد. ترکیب ۲ با ۳٪ نانو ذرات AP، از ۹۶۰ Pa.s به ۱۲۰۰ Pa.s و گرانروی ترکیب ۳ با ۵٪ نانو ذرات AP، از ۱۳۷۶ Pa.s به ۱۱۲۰ Pa.s در همان دما افزایش می یابد؛ بنابراین واضح است که با افزایش نانو ذرات AP، گرانروی به دلیل بالاتر

جدول ۱ مقایسه خواص پراکنش ذرات نانو Al در اتصال دهنده HTPB [۲۶].

۵ ساعت		۳ ساعت		۱ ساعت		نمونه
تنش تسلیم (Pa)	گرانروی (Pa.s)	تنش تسلیم (Pa)	گرانروی (Pa.s)	تنش تسلیم (Pa)	گرانروی (Pa.s)	
۹/۷	۲۶/۴	۹/۵	۲۳/۸	۹/۳	۲۲/۴	Al-1/HTPB
۱۵/۲	۴۴/۲	۱۳/۸	۳۵/۲	۱۲/۵	۳۳/۳	Al-2/HTPB



شکل ۱۰ تاثیر کسر جرمی مختلف ذرات آلومینیوم بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده [۲۹].

کرده است. نتایج نشان داد در حضور میکرو ذرات آلومینیوم با افزایش زمان، گرانروی به تدریج در حال افزایش است اما در نمونه دوم که از نانو ذرات آلومینیوم استفاده شده است گرانروی با سرعت بیشتری افزایش پیدا می کند [۲۸].

پنگ (Pang) و همکارانش تاثیرات کسر جرمی نانو ذرات آلومینیوم را بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده مطالعه کرده اند و نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نانو ذرات آلومینیوم، به دلیل مساحت سطح ویژه بسیار بزرگ ترشان، تأثیر قابل توجهی بر رفتار جریان ماده مرکب دارند [۲۹].

نتایج شکل ۱۰ نشان داده است که تنش تسلیم و گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده با افزایش کسر جرمی نانو ذرات آلومینیوم افزایش می یابد؛ که در نتیجه خواص جریان دوغاب بدتر شده و عمر کاربری کوتاه تر می شود. به ویژه زمانی که ۱۰٪ کسر جرمی نانو آلومینیوم به فرمول اضافه شود. در این مورد، فعل و انفعالات مقاوم در برابر اصطکاک در بین ذرات جامد و اتصال عرضی بین نانو ذرات آلومینیوم و HTPB افزایش می یابد. علاوه بر این، برای دوغاب حاوی ۲۰٪ کسر جرمی نانو آلومینیوم، گرانروی در ۲ ساعت به $2000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ می رسد که دیگر نمی تواند جریان یابد. این پدیده را می توان به سطح ویژه بزرگ، مورفولوژی و خواص توزیع اندازه ذرات نانو آلومینیوم نسبت داد. نکته دیگری که باید به آن اشاره کرد این است که یک نقطه اوج در منحنی جریان ماده مرکب با بار ۵ تا ۱۰٪ کسر جرمی نانو آلومینیوم وجود دارد. افزایش کسر جرمی نانو ذرات آلومینیوم منجر به افزایش گرانروی دوغاب ماده مرکب می شود. افزایش تنش تسلیم و گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده را می توان به فضاهای بین نانو ذرات آلومینیوم نسبت داد که مقادیر زیادی از ماده مایع را جذب می کنند و به نوبه خود باعث کاهش فاصله نسبی ماده پرکننده جامد و افزایش برهم کنش اصطکاکی استاتیک می شود [۲۹].

می یابند. گرانروی و تنش تسلیم ذرات آلومینیوم متداول در دوغاب اتصال دهنده HTPB به طور قابل توجهی کمتر از دوغاب های حاوی نمونه های مختلف فلزی نانومتری است. دلیل آن را می توان به ضریب گرانروی نسبت داد که با کاهش اندازه ذرات افزایش می یابد؛ بنابراین، می توان نتیجه گرفت که ذرات آلومینیوم میکرومتری می توانند به اندازه کافی در اتصال دهنده HTPB در مقایسه با افزودن پودر فلز نانومتری در اتصال دهنده HTPB پراکنده شوند. گرانروی مواد مرکب بسیار پرشده با ذرات نانو فلزی Al مشخص و از نتایج جریان دوغاب ماده مرکب در مدت زمان ۱ ساعت مشاهده شده است که خواص جریان دوغاب رفتار سیالات غیرنیوتنی شبه پلاستیک را نشان می دهد. ذرات نانومتری، زمانی که به مواد مرکب بسیار پرشده اضافه می شوند می توانند گرانروی دوغاب را به میزان قابل توجهی افزایش دهند. گرانروی و تنش تسلیم دوغاب ماده مرکب با ذرات آلومینیوم متداول (نمونه CP) به طور قابل توجهی کمتر از دوغاب ماده مرکب حاوی پودر فلز نانومتری است. خواص جریان دوغاب ماده مرکب (CP) منجر به بهبود خواص فرآیند و عمر کاربری می شود [۲۶].

لید (Lade) و همکارانش تعلیقی های مرکب با غلظت های مختلف ذرات نانو آلومینیوم (ANP) را برای بررسی رفتار جریان رقیق شونده برشی مورد تجزیه و تحلیل قرار داده اند. مدل های تجربی مختلفی برای توضیح رفتار ویسکوپلاستیک رقیق شونده برشی تعلیقی های مواد مرکب استفاده می شوند. مناسب ترین مدل برای تعلیقی ویسکوپلاستیک بسیار پرشده، مدل هرشل-بالکی است. گرانروی برشی صفر برای سیالات ویسکوپلاستیک وجود ندارد. با کاهش سرعت برشی، گرانروی برشی بی نهایت می شود، یعنی به مقدار مجانبی یکسان نمی شود. گرانروی برشی صفر مشاهده شده برای مذاب ها و تعلیقی های پلیمری در محدوده ویسکوالاستیک خطی است. در تنش برشی ثابت، گرانروی به طور قابل توجهی در کل مقیاس زمانی کاهش می یابد. از نتایج به وضوح مشاهده شده است که میزان و سرعت فروپاشی گرانروی به غلظت ANP در تعلیقی مواد مرکب بستگی دارد. این بدان معناست که پیکربندی ماتریس پلیمری به دلیل برش اعمال شده تغییر می کند. مقدار ANP تأثیر قابل توجهی بر رفتار تیکسوتروپیک تعلیقی های مواد مرکب دارد. گرانروی همه ترکیبات به صورت خطی در چارچوب زمانی معینی که برای مطالعه در نظر گرفته شده کاهش می یابد [۲۷].

مگی (Maggi) تأثیر اندازه ذرات آلومینیوم با دو اندازه میکرو و نانو آلومینیوم را بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده بررسی

۲-۳-۳ تاثیر ذرات Mg

به کارگیری منیزیم در ماده مرکب بسیار پرشده به دلیل کم بودن نسبت هوا به سوخت (۳/۲۹) باعث بروز مشکلاتی می شود، اما به دلیل داشتن بازده احتراقی بالا حتی در فشار و دمای پایین، اهمیت پیدا می کند. از آنجایی که نقطه ذوب پودر منیزیم از پودر آلومینیوم و بور کمتر است، همیشه از آن به عنوان افزودنی های احتراق در این مواد مرکب استفاده می شود. ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه منیزیم در مقایسه با مواد مرکب حاوی سایر پودرهای فلزی، دارای سرعت سوزش متوسطی هستند. این ترکیبات نسبت به سایر ترکیبات حساسیت کمتری نسبت به اصطکاک و ضربه دارند [۱۱،۳۰].

لیائو (Liao) و همکارانش تاثیر ذرات منیزیم با اندازه و شکل های متفاوت آن را بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده بررسی کرده اند. خواص پراکنش مخلوط منیزیم با نسبت های جرمی مختلف در جدول ۲ آمده است و نشان می دهد که گرانروی و تنش تسلیم دوغاب منیزیم / HTPB با ذرات کروی بسیار کمتر از دوغاب های درشت است و ذرات کروی می توانند بیشتر از ذرات درشت پراکنده شوند. با افزایش نسبت جرمی منیزیم، گرانروی و تنش تسلیم برای هر ذره ای که باشد تقریباً دو برابر افزایش می یابد [۳۱].

پنگ (Pang) و همکارانش تاثیر پودر منیزیم را بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده را بررسی کرده اند. خواص پراکنش دوغاب مخلوط منیزیم / HTPB پس از مدت زمان ۱، ۳ و ۵ ساعت اندازه گیری شده است و نشان می دهد که گرانروی و تنش تسلیم دوغاب در ۱ ساعت، ممکن است گرانروی HTPB در دمای °C ۵۰ با تنشینی ذرات منیزیم باشد. با افزایش زمان نگهداری از ۱ تا ۵ ساعت، ذرات ته نشین شده به هم متصل می شوند و در صورت تراکم دوغاب به صورت توده ای جریان می یابد. ذرات منیزیم کروی در HTPB نسبت به پودرهای فلزی

دیگر به سهولت پراکنده می شوند. گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه منیزیم، در مدت زمان ۱ ساعت پس از مخلوط شدن با سرعت برشی s^{-1} اندازه گیری شده و مشخص شده است که خواص جریان مواد مرکب، رفتار سیالات شبه پلاستیکی و غیر نیوتنی را نشان می دهد نتایج نشان داده است که ذرات کروی منیزیم می توانند در اتصال دهنده HTPB با گرانروی و تنش تسلیم نسبتاً کم در مقایسه با درشت پراکنده شوند. گرانروی و تنش تسلیم برای دوغاب ماده مرکب با ذرات کروی منیزیم کمتر از ذرات درشت است [۳۲].

۲-۳-۴ تاثیر ذرات B

افزایش محتوای بور در مواد مرکب یکی از اصلی ترین اهداف تحقیقاتی ماده مرکب بسیار پرشده حاوی بور به منظور تاثیر بر رفتار جریان است [۳۳]. در طبیعت، بور عمدتاً به شکل بورات مانند اسید بوریک، فلز قلیایی و فلزات قلیایی خاکی وجود داشته و عنصر بور به خودی خود در طبیعت وجود ندارد. پودر بور را می توان به بور بی شکل (آمورف) و بور بلوری تقسیم بندی کرد. از آنجاکه مقدار کمی B_2O_3 و H_3BO_3 روی سطح بور وجود دارد، این پودر را نمی توان مستقیماً در فرمول بندی استفاده کرد و باید اصلاح سطح بر روی آن انجام شود که با تجمع و پوشش پودر بور این امکان انجام می شود. پودر فلزی بور با توجه به بالاترین نسبت هوا به سوخت (۱۱/۱۲) در میان پودرهای فلزی، گرمای احتراقی بالاتری نسبت به آلومینیوم و منیزیم دارد و یک پودر منتخب برای موتورهای هوا فضایی است. ترکیب پودر فلزی بور با پودر منیزیم و یا آلومینیوم می تواند تا حد زیادی خواص جریان ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور را بهبود بخشد [۱۴،۳۰]. رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور بر روند آماده سازی و قابلیت فرایند پذیری تاثیر می گذارد؛ بنابراین، برای تولید ماده مرکب با کسر جرمی زیاد از ذرات بور

جدول ۲ خواص پراکنش مخلوط منیزیم / HTPB با نسبت های جرمی مختلف [۳۱].

کسر جرمی های منیزیم	نمونه ها			
	۲/۳	۱/۱	۳/۲	۷/۳
ذرات کروی منیزیم (گرانروی Pa.s)	۵/۳۸	۹/۲۱	۲۶/۱۱	۱۳۷/۲۲
منیزیم / HTPB (تنش تسلیم Pa)	۴/۵۰	۷/۵۲	۱۴/۶۴	۲۰/۴۰
ذرات درشت منیزیم (گرانروی Pa.s)	۲۹/۲۱	۹۹/۸۹	۱۶۲/۱۳	۲۵۸/۶۸
منیزیم / HTPB (تنش تسلیم Pa)	۱۵/۴۲	۲۳/۳۳	۳۱/۳۸	۳۵/۲۱

منیزیم کروی به ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور می‌تواند به‌طور مؤثر عملکرد آماده‌سازی ماده مرکب و همچنین عملکرد اشتعال آن را بهبود بخشد [۱۴].

۲-۴ تأثیر ترتیب و توالی افزودن ذرات جامد Al و AP

نیر (Nair) و همکارانش به بررسی تأثیر ترتیب و توالی افزودن ذرات Al و AP بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده پرداخته‌اند.

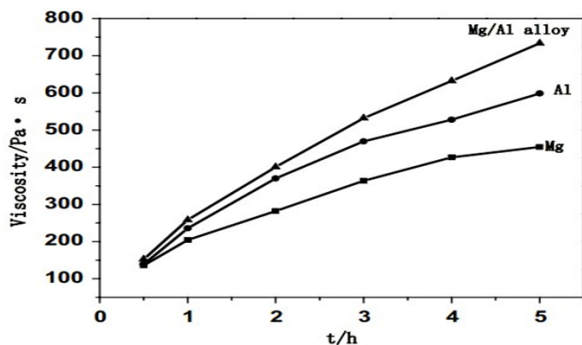
۱- ابتدا Al و سپس AP درشت در دو مرحله و به دنبال آن AP ریز در دو مرحله بافاصله زمانی ۱۰ دقیقه بعد از افزودن هر یک (Al+2C+2F)

۲- AP درشت در دو مرحله و به دنبال آن AP ریز در دو مرحله و سپس (Al+2C+2F+Al)

۳- نیمی از AP درشت سپس نیمی از AP ریز پس از آن باقیمانده AP درشت و AP ریز سپس Al در دو مرحله (C+F+C+F+2Al). عملیات پیش اختلاط در دمای ۴۰ °C انجام می‌شود. با توجه به نتایج، ترتیب (Al+2C+2F) کمترین گرانروی را برای AP درشت به ریز با نسبت ۲:۱ و ۳:۱ دارد و ترتیب (C+F+C+F+2Al) کمترین گرانروی را برای AP درشت به ریز با نسبت ۴:۱ دارد [۳۴].

۲-۵ تأثیر ریز ساختار رزین (HTPB)

خواص جریان پذیری در HTPB و خواص مکانیکی پلی‌یورتان به نسبت غلظت ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل در HTPB بستگی دارد. سه نوع پیکربندی برای ریزساختارهای HTPB وجود دارد. با افزایش محتوای وینیلی در ریزساختار HTPB گرانروی افزایش می‌یابد. با افزایش محتوای سیس و ترانس و کاهش محتوای وینیلی خواص مکانیکی مانند استحکام کششی و درصد ازدیاد طول بهبود یافته و عمرکاربری افزایش

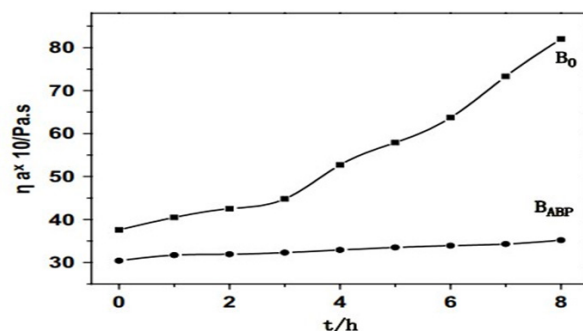


شکل ۱۲ تأثیر ذرات فلزی مختلف بر ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور با تغییر زمان [۱۴].

(بیش از ۴۰٪)، دوغاب با سطح دهی مناسب و جریان پذیری ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور، چالش‌های اصلی موجود در ماده مرکب است. دو مورد در رفتار جریان مواد مرکب بر پایه بور نقش اساسی دارند؛ یکی تأثیر اجزای ماده مرکب است که شامل سامانه اتصال‌دهنده و کسر جرمی و توزیع اندازه ذرات اکسند و سوخت‌های فلزی است. مورد دیگر تأثیر شرایط فرآیند است که شامل دمای مخلوط کردن، زمان، ساختار مخلوط و ترتیب اختلاط است [۳۱].

تأثیر ذرات بور بر گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده در دمای ۵۰ °C مورد بررسی قرار گرفته و نتایج در شکل ۱۱ نشان داده شده است. مشاهده شده است که مقدار گرانروی و تنش تسلیم دوغاب بور تجمع‌یافته (B_{ABP}) با افزایش زمان در مدت ۳ ساعت به تدریج افزایش می‌یابد و اساساً یکسان است. درحالی‌که برای بور بی‌شکل (B_0)، با گذشت زمان مقدار گرانروی افزایش زیادی دارد و یک روند افزایشی غیرخطی را نشان می‌دهد و قبل از مدت زمان ۸ ساعت، گرانروی کمتر از ۱۰۰۰ Pa.s است [۱۴،۳۳].

برای بهبود عملکرد ماده مرکب بسیار پرشده، معمولاً مقدار مناسب پودر فلزی به فرمول‌بندی ماده مرکب (آلیاژ Mg، Al یا Mg/Al) اضافه می‌شود. تأثیر ۵٪ پودرهای مختلف فلزی بر رفتار جریان دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور مورد بررسی قرار گرفته و نتایج در شکل ۱۲ نشان داده شده است. مشاهده شده است که گرانروی ظاهری ماده مرکب حاوی فلزات مختلف با گذشت زمان افزایش می‌یابد. هنگامی‌که به مدت ۲ ساعت مخلوط شود، گرانروی ظاهری دوغاب حاوی پودر Al و ماده مرکب Mg/Al با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد و افزایش آلیاژ Mg/Al بیشتر است، درحالی‌که گرانروی ماده مرکب پودر Mg نسبتاً آرام افزایش می‌یابد که ممکن است به دلیل استفاده از پودر منیزیم کروی باشد. بنابراین، افزودن پودر



شکل ۱۱ تأثیر پودر فلزی بور بر گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده [۱۴،۳۳].

می‌یابد. در حضور ریزساختار وینیلی بالا، توزیع وزن مولکولی گسترده شده و واکنش اتصالات عرضی سریع‌تر و بیشتر انجام می‌شود و عمر کاربری کاهش می‌یابد. به‌طور کلی افزایش محتوای ترانس موجب افزایش استحکام کششی، افزایش محتوای سیس موجب افزایش طول و افزایش محتوای وینیلی موجب افزایش گرانیوی می‌شود [۳۵].

۲-۶ تاثیر عامل شبکه‌کننده و اجزاء فاز پیوسته

مطالعات زیادی در زمینه‌ی تاثیر عامل شبکه‌کننده بر رفتار جریان انجام شده است. در مطالعه سکار تاثیر سه نوع عامل شبکه‌کننده، TDI، IPDI و HMDI توسط آزمون افزایش گرانیوی در طول واکنش پخت انجام شده است. گرانیوی دوغاب پلیمری در حال شبکه‌شدگی در مرحله پیش ژل شدن، به‌طور مستقیم برافزایش زنجیر و شاخه‌دار شدن زنجیر تاثیرگذار است؛ بنابراین، افزایش گرانیوی ارتباط زیادی به سینتیک تشکیل شبکه یورتان در مرحله پیش ژل شدن دارد [۳۶،۳۷]. سینتیک شبکه‌شدگی دوغاب ماده مرکب از طریق آزمون افزایش گرانیوی در حین واکنش شبکه‌شدگی و تخمین ثوابت سرعت برای افزایش گرانیوی مطالعه می‌شود. رزین HTPB برای مواد مرکب بسیار پر شده از هزینه و سهولت فرآیند پذیری چندمنظوره است. به‌طور کلی عمر کاربری دوغاب ماده مرکب بر پایه HTPB که با TDI شبکه می‌شود، حدود ۴ تا ۵ ساعت است که برای تولید گرین کوچک و متوسط مناسب است، اما زمانی که گرین با اندازه بزرگ مورد نیاز باشد، افزایش عمر کاربری اهمیت می‌یابد. سریع‌ترین و بهترین راه‌حل، استفاده از عوامل شبکه‌شدگی با واکنش پذیری پایین مانند IPDI است که در همان حالت دارای عمر کاربری ۱۲ تا ۱۶ ساعت است [۳۷،۳۸]. مجموعه جدیدی از ترکیبات ماده مرکب ترکیبی با مخلوطی از تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) و ایزوفرون دی ایزوسیانات (IPDI) ساخته شده است تا تاثیر آن‌ها را بر فرآیند پذیری، خواص مکانیکی و بالستیکی مطالعه شود. اگر افزایش گرانیوی خیلی پایین باشد ممکن است باعث کلوخه شدن و توزیع غیریکنواخت ذرات اکسیدکننده در سراسر گرین شود. به‌کارگیری سامانه شبکه‌شدگی دوگانه متشکل از TDI و IPDI در حل این مشکل مؤثر است. داده‌ها نشان می‌دهد که ترکیبات ساخته شده بر اساس عامل شبکه‌شدگی دوگانه دارای عمر کاربری ۷-۸ ساعت هستند، افزایش گرانیوی از ۱۳۲۸۰ poise تا ۱۴۰۸۰ poise بعد از ۴ ساعت کاهش یافته، فرآیند پذیری روان دوغاب افزایش می‌یابد [۳۹].

۲-۷ تاثیر نسبت $NCO/OH=(r)$

سکار (Sekkar) و همکارانش تاثیر نسبت $NCO/OH=(r)$ را

۲-۸ تاثیر مقدار نرم‌کننده

جاوولکار (Jawalkar) و همکارانش با تغییر درصد نرم‌کننده به مطالعه رفتار جریان مواد مرکب بسیار پر شده پرداخته است. نرم‌کننده‌ها موجب افزایش جریان پذیری و انعطاف‌پذیری، هم‌چنین کنترل و تعادل وزن مولکولی و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) دوغاب مواد مرکب بسیار پر شده می‌شوند. با کاهش درصد نرم‌کننده، افزایش گرانیوی مخلوط خیلی محسوس می‌شود. DOA به‌عنوان یک نرم‌کننده با نفوذ بین مولکول‌های پلیمر و تضعیف نیروی چسبندگی بین آن‌ها و افزایش تحرک زنجیرهای پلیمر، باعث کاهش گرانیوی می‌شود. افزایش گرانیوی مخلوط‌ها در مقادیر پایین نرم‌کننده به دلیل عدم تداخل و پوشش دهی نرم‌کننده است. کاهش گرانیوی در دمای بالا، عمدتاً به دلیل تحرک زنجیر HTPB است [۳۹،۴۰]. رستاسری (Restasari) و همکارانش با تغییر درصد نرم‌کننده به مطالعه رفتار جریان ماده مرکب بسیار پر شده پرداخته است. گرانیوی نسبی (η_{rel}) ترکیب Al/DOA در طول فرآیند شبکه‌شدگی که گرانیوی در زمان اندازه‌گیری تقسیم بر گرانیوی در پایان اختلاط است نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها اوج رفتار تیکستروویک را در ۱۵ دقیقه فرآیند شبکه‌شدگی دارند. این شباهت را می‌توان به ترکیب مشابه HTPB:TDI ۱:۱۴ نسبت داد. در سامانه HTPB-TDI-DOA گزارش شده است که استفاده از مخلوط TDI-۲،۴ و TDI-۲،۶ باعث گرانیوی کمتر برای مدت طولانی‌تری نسبت به استفاده از تنها TDI-۲،۴ می‌شود؛ زیرا واکنش پذیری TDI-۲،۶ کمتر از TDI-۲،۴ است [۴۱].

۳ نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده، نتایج حاصل از مطالعه رفتار جریان مواد مرکب بسیار پر شده به قرار زیر است:
۱ خواصی نظیر مورفولوژی، دانه‌بندی و توزیع اندازه ذرات می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی بر رفتار جریان تاثیر بگذارند.

۳ گرانروی دوغاب مواد مرکب با افزایش سرعت برشی کاهش می‌یابد و رفتار شبه‌پلاستیک را از خود نشان می‌دهد که این رفتار ناشی از ساختار مولکولی اتصال‌دهنده و چگالی فشردگی پرکننده است و گرانروی آن به سرعت و زمان نیروی برشی اعمال‌شده بستگی دارد.

۴ دوغاب مواد مرکب بسیار پرشده یک الگوی جریان وابسته به زمان را نشان می‌دهد. عوامل جریان تا حدی به پارامترهای عوامل مانند سرعت همزن و زمان چرخه اختلاط بستگی دارد. بلافاصله پس از افزودن عامل شبکه‌کننده در تمام دماهای ۴۰ تا ۹۰°C رفتار غیر نیوتنی تقریباً مستقل از خود نشان می‌دهد، اما با ادامه واکنش شبکه‌شدگی، جریان بیشتر و بیشتر به زمان وابسته می‌شود. سیالیت دوغاب با افزایش دما بلافاصله پس از افزودن عامل شبکه‌کننده افزایش یافته، اما با ادامه واکنش شبکه‌شدگی کاهش می‌یابد.

کاهش گرانروی عمدتاً توسط اندازه و شکل ذرات محدود می‌شود. اندازه ذرات بزرگ‌تر دارای رفتار جریان بهتری هستند و استفاده از این ذرات در مواد مرکب بسیار پرشده می‌تواند به وضوح قابلیت فرآورش مواد مرکب را بهبود بخشد. به‌طور کلی، هرچه ذرات کروی‌تر باشند، گرانروی آن کمتر است.

۲ با افزایش محتوای پودرهای فلزی، گرانروی و تنش تسلیم دوغاب مواد مرکب افزایش می‌یابد. برای توضیح این روند، تاثیر اندازه ذرات و کسر جرمی‌های آن قابل توجه است. افزایش گرانروی موجب می‌شود که خواص جریان یافتن دوغاب بدتر و عمر کاربری کوتاه‌تر شود و تا زمانی که پودرهای فلزی در ماتریس اتصال‌دهنده ادغام شود، مانند سیال نیوتنی و نزدیک به آن رفتار می‌کند. درحالی‌که با ادغام AP ریز و درشت و عامل شبکه‌کننده، رفتار دوغاب مواد مرکب از نیوتنی به غیر نیوتنی تغییر می‌کند. افزایش گرانروی به علت ذرات جامد ریزتر و افزایش وزن مولکولی و تشکیل اتصالات عرضی در ساختار پیش‌پلیمر است.

مراجع

- Rothberg H.S., Pietsch S., Schneider G.A. and Heinrich S., Fabrication of Highly Filled Composites with an Innovative Miniaturized Spouted Bed, *Processes*, 8, 521, **2020**.
- Bek M., Gonzalez-Gutierrez J., Kukla C., Pušnik Črešnar K., Maroh B. and Slemenik Perše, L., Rheological Behaviour of Highly Filled Materials for Injection Moulding and Additive Manufacturing: Effect of Particle Material and Loading, *Applied Sciences*, 10, 7993, **2020**.
- Muthiah R.M., Krishnamurthy V.N. and Gupta B.R., Rheology of HTPB Propellant. I. Effect of Solid Loading, Oxidizer Particle Size, and Aluminum Content, *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 2043-2052, **1992**.
- Bandgar B.M., Mukundan T., Muthiah R., Sharma K. and Krishnamurthy V.N., Rheological Characterization and Modeling of Composite Propellant Slurry, **2003**.
- 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 Science Journal*, 57, 435-442, **2007**.
- Zhang Q., Shu Y., Liu N., Lu X., Shu Y., Wang X., Mo H. And Xu M., Hydroxyl Terminated Polybutadiene: Chemical Modification and Application of These Modifiers in Propellants and Explosives, *Central European Journal of Energetic Materials*, 16, 153-183, **2019**.
- Quagliano Amado J.C., Ross P.G., Mattos Silva Murakami, L. and Narciso Dutra, J.C., Properties of Hydroxyl-Terminal Polybutadiene (HTPB) and Its Use as a Liner and Binder for Composite Propellants: A Review of Recent Advances, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 47, e202100283., **2022**.
- Lysien K., Stolarczyk A. and Jarosz T., Solid propellant formulations: A Review of Recent Progress and Utilized Components, *Materials*, 14, 6657, **2021**.
- Prasad C.H., Arunachalam V. and Ranganathan V., Effect of the Formulation of Ingredients and the Process Parameters on the Fracture Toughness of HTPB Based Composite Solid Propellant, *Journal of Energy and Chemical Engineering*, 2, 94-105, **2014**.
- John T, Studies on Burning Rates of Aluminum, Magnesium and their Alloy Based Fuel Rich Propellants for Integrated Rocket Ramjet Applications, M.Sc. *Thesis Poona University (India)*, 108, **1988**.
- Athawale B.K, Studies on Fuel Rich Metallized Solid Rocket Propellants, Ph.D, Thesis Savitribai Phule Pune University (India), **1995**.
- Lade R., Wasewar K., Sangtyani R., Kumar A., Peshwe D. and Shende, Effect of Aluminium Nanoparticles on Rheology of AP Based Composite Propellant: Experimental Study and Mathematical Modelling, *Molecular Simulation*, 47, **2021**.
- Restasari A., Budi R.S. And Hartaya K., "Pseudoplasticity of Propellant Slurry with Varied Aluminium Content for Castability Development," *In Journal of Physics: Conference Series*, 1005, 012034, Iop Publishing, **2018**.
- Pang W., Boron-Based Fuel-Rich Propellant: Properties, Combustion, and Technology Aspects, *CRC Press*, US, **2019**.
- Rueda M.M., Auscher M.C., Fulchiron R., Périé T., Martin G., Sonntag P. and Cassagnau P., Rheology and Applications of Highly Filled Polymers: A Review of Current Understanding, *Progress in Polymer Science*, 66, 22-53, **2017**.
- Elamin N. M., Abuuznien M. H. M., & Sidig B. M., Effect of Tetracycline in Improving Composite Propellant Pot Life. In International Conference on Aerospace Sciences and Aviation Technology. 15, 1-12, **2013**.
- Erişken C., Göçmez A., Yilmazer Ü., Pekel F. and Özkar S., Modeling and Rheology of HTPB Based Composite Solid Propellants, *Polymer Composites*, 19, 463-472, **1998**.
- Kukla C., Duretek I., Gonzalez-Gutierrez J. and Holzer C., Rheology of Highly Filled Polymers, *Polymer Rheology*, 153-173, **2018**.
- 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 Science Journal*, 57, 435-442. **1991**.
- 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 Science Journal*, 57, 435-442, **2007**.
- Muthiah R., Manjari R., Krishnamurthy V.N. And Gupta B.R., Rheology of HTPB Propellant: Effect of Mixing Speed and Mixing Time, *Defence Science Journal*, 43, 167-172, **1993**.
- Muthiah R.M., Krishnamurthy V.N. and Gupta B.R., Rheology of HTPB Propellant. I. Effect of Solid Loading, Oxidizer Particle Size, and Aluminum Content, *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 2043-2052. **1992**.
- Ke-Xi Y., Ze-Ming T. and Guo-Juan, W., Viscosity Prediction of Composite Solid Propellant Slurry, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 11, 167-169, **1986**.

24. Iqbal M.M. And Liang W., Modeling of Composite Propellant Properties Based on Polymer Rheology, In 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 5252, **2006**.
25. Kumari A., Mehilal Jain S., Jain M.K. And Bhattacharya B., Nano-Ammonium Perchlorate: Preparation, Characterization, and Evaluation in Composite Propellant Formulation, *Journal of Energetic Materials*, 31, 192-202, **2013**.
26. Pang W.Q., Fan X.Z., Zhao F.Q., Zhang W., Xu H.X., Yu H.J., Xie W.X., Yan N. and Liu F.L., Effects of Different Nano-Metric Particles on the Properties of Composite Solid Propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39, 329-336, **2014**.
27. Lade R., Wasewar K., Sangtyani R., Kumar A., Shende D. and Peshwe Effect of Aluminum Nanoparticles on Rheological Behavior Of HTPB-Based Composite Rocket Propellant, *Journal of Energetic Materials*, 37, 125-140, **2019**.
28. Maggi F., Curing Viscosity Of HTPB-Based Binder Embedding Micro and Nano-Aluminum Particles, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39, 755-760, **2014**.
29. Pang W.Q., Zhao F.Q., Deluca L.T., Kappenstein C., Xu H.X. and Fan X.Z., Effects of Nano-Sized Al on the Combustion Performance of Fuel Rich Solid Rocket Propellants. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 18, 197-206, **2016**.
30. Athawale B.K., Asthana S.N. and Singh H., Metallised Fuel Rich Propellants for Solid Rocket Ramjet: A Review, *Defence Science Journal*, 44, 269, **1994**.
31. Liao L.Q., Pang W.Q., Xu H.X., Li Y.H., Fan X.Z. and Shu A.M., Effects of Different Size and Shaped Magnesium Particles on The Properties for Fuel Rich Solid Propellant, *Advanced Materials Research*, 634, 1918-1921, **2013**.
32. Pang W., Fan X., Zhao F., Xu H., Zhang W., Yu H., Li Y., Liu F., Xie W and Yan N, Effects of Different Metal Fuels on the Characteristics for HTPB-based Fuel Rich Solid Propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 38, 852-859, **2013**.
33. Pang w., Fan x.; Xu H, Rheological Properties of Agglomerated Boron Particles in HTPB-Based Fuel-rich Propellant, *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 33, 84-87, **2010**.
34. Nair C. R., Prasad C. H.D.V and Ninan K N., Effect of Process Parameters on the Viscosity of AP/Al/HTPB Based Solid Propellant Slurry, *Journal of Energy & Chemical Engineering*, 1, **2013**.
35. Dey A., Khan M.A.S., Athar J., Sikder A.K. and Chattopadhyay S., Effect of Microstructure on HTPB Based Polyurethane (HTPB-PU), *J. Mater. Sci. Eng. B*, 5, 145-151, **2015**.
36. Sekkar V and Raunija T.S.K, Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art, *Journal of Propulsion and Power*, 31, 16-35, **2015**.
37. Sekkar V and Raunija T.S.K. "Issues Related with Pot Life Extension for Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Solid Propellant Binder System, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40, 267-274, **2015**.
38. Sekkar V., Ambika Devi K. and Ninan K.N., Rheo-Kinetic Evaluation on The Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1869-1876. **2001**.
39. Jawalkar S.N., Kurva R., Singh P.P. And Bhattacharya B., Influence of Bicurative on Processibility of Composite Propellant, *Defence Science Journal*, 57, 669, **2007**.
40. Jawalkar S.N., Ramesh K., Radhakrishnan K.K. and Bhattacharya B., Studies on the Effect of Plasticiser and Addition of Toluene Diisocyanate at Different Temperatures in Composite Propellant Formulations. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 549-554. **2009**.
41. Restasari A., Abdillah L.H., Ardianingsih R., Sitompul H.R.D., Budi R.S., Hartaya K. and Wibowo H.B., Thixotropic Behavior in Defining Particle Packing Density of Highly Filled AP/HTPB-Based Propellant, *Symmetry*, 13, 1767, **2021**.