

# اثر فرمولبندهای مختلف بازدارنده‌های پلی استری غیراشباع بر خواص مکانیکی، گرمایی و مهاجرت نیترو گلیسرین در پیشراندهای جامد دوپایه

سعید بابایی<sup>۱\*</sup>، امین عابدینی<sup>۲</sup>

۱- استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۲- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۶/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۶/۰۷

پیام‌نگار: safnba@gmail.com

## چکیده

پلی استرهای غیراشباع به عنوان بازدارنده در گرین پیشرانده راکتی دو پایه مصرف می‌شوند. در این مقاله، اثر طول زنجیره گلیکول، افزودن پرکننده، مقادیر مختلف رقیق‌کننده و ترکیبات حاوی هالوژن بر زمان ژل شدن، دمای اوج گرمازا، گرانیوی، مقاومت کششی، درصد ازدیاد طول، قدرت پیوند با پیشرانده، و میزان مهاجرت نیتروگلیسرین بررسی شده است. نتایج به دست آمده حاکی از بهبود مهاجرت نیتروگلیسرین، زمان ژل شدن، دمای مربوط به اوج گرمازا و خواص مکانیکی به تناسب کاهش طول زنجیره است. همچنین، کاهش جذب آب و نیتروگلیسرین با افزایش غلظت تکپار استایرن تا ۴۰ درصد در سامانه‌های پلی استری مشاهده می‌شود. به کار بردن مواد مقاوم به اشتعال، همچون اتیل اکریلات سیکلیک گلیکول فسفات (EACGP) نیز حاکی از بهبود مقاومت به اشتعال و شاخص اکسیژن بسیار است.

کلیدواژه‌ها: پلی استر غیراشباع، بازدارنده، پیشرانده دوپایه راکتی، مهاجرت نیتروگلیسرین

## ۱. مقدمه

تولید و با وسایل مکانیکی نظیر صفحات پشتیبان، لایه لاستیکی و یا با بهره‌گیری از نوارهای چسبی در موتور نگه داشته می‌شود [۱]. در بارگذاری جدا از بدنه، قبل از آنکه گرین در داخل موتور سوار شود، یک لایه از مواد بازدارنده<sup>۴</sup> به دور گرین پیچانده می‌شود. این مواد سطح خارجی پیشرانده را می‌پوشاند و آن را در برابر آتشگیری ناخواسته، مخصوصاً تحت تأثیر گازهای داغ تولید شده از احتراق سطح خارجی پیشرانده محافظت می‌کنند. به بیانی دیگر، بازدارندگی

اتصال پیشرانده در راکت‌های پیشرانده جامد معمولاً به دو صورت جدا از بدنه (کارتریجی)<sup>۱</sup> و متصل به بدنه<sup>۲</sup> صورت می‌گیرد (شکل (۱)). در بارگذاری متصل به بدنه، گرین پیشرانده به طور مستقیم درون بدنه موتور عایق‌بندی<sup>۳</sup> شده ریخته‌گری یا تزریق می‌شود. در حالی که در بارگذاری جدا از بدنه، گرین پیشرانده جدا از بدنه موتور

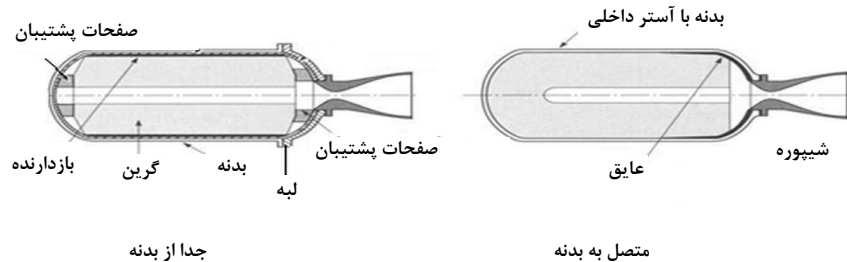
\* تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی

1. Cartridge loaded

2. Case-bonded

3. Insulation

4. Inhibitor



شکل ۱. نمودار ساده بارگذاری گرین پیشرانۀ جدا از بدنه و متصل به بدنه [۲].

روش‌های متنوع دیگری نظیر غلتک‌کاری<sup>۲</sup>، ماشین پرس و اکستروژن مارپیچ<sup>۳</sup> نیز به کار گرفته می‌شوند.

بازدارندگی گرین‌های جدا از بدنه از طریق ریخته‌گری بازدارنده بر گرین پیشرانه، در مورد گرین‌های کوچک بسیار مورد توجه‌اند. البته تعدادی گرین بزرگ نیز با این روش تولید شده‌اند. این شیوه به مقدار زیادی در تولید پیشرانه‌های کامپوزیتی (ترکیبی) استفاده نمی‌شود، زیرا مواد به کار رفته برای تهیه بازدارنده در این روش باید دارای بایندر مشابه با پیشرانه باشند. پلی‌یورتان‌ها علی‌رغم مشخصات پیوندی مناسب، چون نسبت به رطوبت حساسیت زیادی دارند و معمولاً بازدارنده‌های مبتنی بر اپوکسی، با توجه به خواص مکانیکی و خواص پیوندی مناسب برای کاربردهای انتخاب شده، ترجیح داده می‌شوند.

در مورد پیشرانه‌های دوپایه نیز اکثر الاستومر (کشبار)‌های با قابلیت اتصال عرضی و شبکه‌ای شدن در دماهای پایین، برای استفاده در فرمولبندی بازدارنده‌های قابل ریخته‌گری از پتانسیل مناسبی برخوردارند که از جمله آن‌ها می‌توان به پلی‌استرهای غیر اشباع، پلی‌یورتان‌ها، سیلیکون‌ها، پلی‌سولفیدها و اپوکسی‌ها اشاره کرد [۶].

در ابتدا سلولز استات<sup>۴</sup> و اتیل سلولز<sup>۵</sup> به عنوان بازدارنده پیشرانه‌های جامد دو پایه به کار رفتند. اما نتایج حاکی از مقدار زیاد جذب نیتروگلیسرین سلولز استات (بیشتر از ۲۰ تا ۸۰ درصد) و نقطه نرم‌شدگی پایین اتیل سلولز بود. بنابراین، برای غلبه بر مشکل بازدارندگی، تلاش‌ها متوجه مصرف بسپارهای ترموست با قابلیت شبکه‌ای شدن بالا شد و رزین‌های پلی‌استری پر شده برای

تعیین الگوی مشخص سوختن، با استفاده از مواد بسپاری (که به راحتی نمی‌سوزند) بر روی سطح پیشرانه صورت می‌گیرد. این در حالی است که عایق‌های حرارتی در جلوگیری از انتقال گرما و تنش ناشی از احتراق پیشرانه به بدنه راکت نقش اساسی دارند [۱-۲]. انتخاب مواد بازدارنده، به نوع پیشرانه و فرمولبندی آن بستگی دارد. بازدارنده انتخاب شده باید دارای سازگاری و پیوند قوی با پیشرانه، خواص مکانیکی و فیزیکی نزدیک به پیشرانه، عملکرد موفقیت‌آمیز در طی آزمون ایستا، تجزیه گرماگیر، میزان مهاجرت نیتروگلیسرین<sup>۱</sup> پایین، چگالی و مواد فرار کم، و نیز عدم خوردگی با آلیاژ فولاد یا آلومینیم باشد. در صورت لزوم نیز باید در طول احتراق دود کمی تولید کند [۳-۵].

برای بازدارندگی گرین پیشرانه روشهای مختلفی در دسترس است که انتخاب آن‌ها بر اساس اندازه و شکل گرین و نیز ماهیت مواد بازدارنده صورت می‌گیرد. انواع مواد بازدارنده و روشهای متداول برای اعمال آن‌ها شامل موارد زیر است:

- ۱) بازدارنده‌های پلی‌استری پر شده یا پر نشده بصورت پیش بسپار با گرانروی پایین و اعمال شده از طریق فرایند ریخته‌گری
  - ۲) رزین‌های سیلیکونی که به قالب‌های احاطه‌کننده گرین پیشرانه تزریق می‌شوند.
  - ۳) بازدارنده‌های پس‌یورتانی که به سطح گرین پیشرانه تزریق و سطح خارجی آن‌ها نیز با یک آغازگر پوشانده می‌شود.
- فرایندهای یادشده در بالا به طور گسترده‌ای برای تولید گرین پیشرانه‌های بدون حلال به کار می‌روند. پیشرانه‌های تولید شده با این روش‌ها خواص مکانیکی و پرتابیک عالی فراهم می‌آورند.

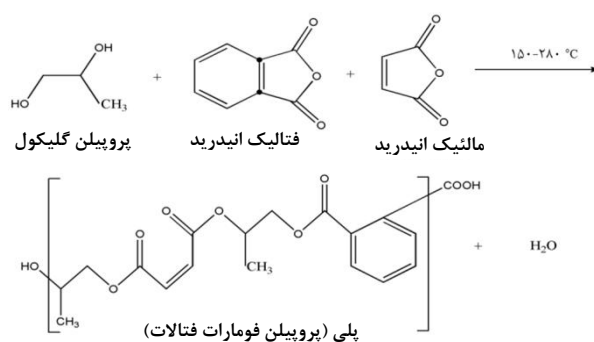
2. Calendering  
3. Screw Extrusion  
4. Cellulose acetate  
5. Ethyl cellulose

1. Nitroglycerine Migration

بازدارندگی پیشرانه‌های جامد مورد استفاده قرار گرفتند [۹-۷]. این رزین‌ها به طور گسترده به عنوان ماتریس عایق‌های کامپوزیتی در موتور راکت پیشرانه جامد به کار گرفته می‌شوند. مزیت چشمگیر آنها عبارت است از سازش بین خواص مکانیکی، گرمایی، شیمیایی و الکتریکی. فرایند پذیری ساده، راحتی کار و هزینه کم، از سایر مزیت‌های این پلی‌استرها محسوب می‌شود [۱۱ و ۱۰]. مطابق شکل (۲)، پلی‌استرهای غیراشباع معمولاً در نتیجه تراکم گلیکول‌ها، اسیدهای دوعاملی، اسیدهای غیراشباع و مخلوط شدن با تکپارهای استایرن<sup>۱</sup> تهیه می‌شوند [۱۲].

## ۲. تاثیر نوع و مقدار اجزای اصلی بر خواص مکانیکی و مهاجرت نیتروگلیسرین

رزین، رقیق‌کننده، و عامل پخت، سه ماده اصلی در تهیه پلی‌استرهای غیراشباع محسوب می‌شوند که نوع، مقدار، و نسبت مختلف بین آنها خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی متنوعی را ایجاد می‌کنند. پرکننده‌های معدنی و آلی و مواد مقاوم به اشتعال نیز به منظور بهبود این خواص به رزین‌های خالص افزوده می‌شوند. در این بخش، به تشریح تاثیر نوع و مقادیر مختلف رزین، تکپار رقیق‌کننده و افزودنی‌های دیگر بر خواص مکانیکی و مهاجرت نیتروگلیسرین پرداخته می‌شود.



شکل ۲. تشکیل پلی (پروپیلن فومارات فتالات) [۱۲].

## ۲.۱ اثر طول زنجیره گلیکول بر خواص مکانیکی و مهاجرت نیتروگلیسرین

در این بخش برای روشن کردن تأثیر طول زنجیره گلیکول بر خواص عایق پلی‌استری به گزارش ارائه شده آگراوال<sup>۸</sup> و همکارانش پرداخته می‌شود. او و همکارانش شش رزین پلی‌استر غیراشباع با نسبت‌های متفاوت پلی‌اتیلن گلیکول<sup>۹</sup> به پروپیلن گلیکول<sup>۱۰</sup> را سنتز و خواص متفاوتی شامل گرانبوی، دمای مربوط به پیک گرمای، زمان ژل شدن<sup>۱۱</sup>، مقاومت کششی، درصد ازدیاد طول و قدرت پیوند با پیشرانه را بررسی کردند که نتایج به دست آمده توسط آنها در جدول (۱) ارائه شده است [۱۵].

با افزایش نسبت مولی پروپیلن گلیکول (گلیکول زنجیره کوتاه) نسبت به پلی‌اتیلن گلیکول (زنجیره بلند) از نمونه‌های ۱ به ۶، با توجه به ثابت نگه داشتن درصدهای مولی سایر اجزاء، تعداد زنجیرهای پلی‌استر و در نتیجه گرانبوی، واکنش‌پذیری و مقدار گرمای آزاد شده در طول ژل شدن افزایش می‌یابد و در نهایت زمان

به طور کلی، پلی‌استرهای غیراشباع دارای دو جزء اساسی پلی‌استر و رقیق‌کننده واکنش‌پذیرند. برای اغلب رزین‌های تجاری، اگرچه رقیق‌کننده تکپار استایرن است، اما تکپارهای وینیلی دیگری چون متیل استایرن و آلکیل متاکریلات<sup>۳</sup> نیز به کار می‌روند. رقیق‌کننده‌ها به منظور کاهش گرانبوی و ایجاد اتصال عرضی در پلی‌استرها مصرف می‌شوند [۱۳ و ۱۴].

بررسی مشخصه‌های مواد پلیمری مناسب برای دستیابی به بازدارنده پیشرانه راکت، حاکی است که بازدارنده‌ها باید دارای مقاومت کششی<sup>۴</sup> مطلوب، درصد ازدیاد طول بالا<sup>۵</sup>، قدرت پیونددهی<sup>۶</sup> زیاد با پیشرانه، مهاجرت نیتروگلیسرین/پلاستی سایزر پایین و مقاومت زیاد در برابر اشتعال<sup>۷</sup> باشند. پلی‌استرهای غیراشباعی که اغلب برای

1. Styrene
2. Polypropylene fumarate phthalate
3. Alkyl Metacrylate
4. Tensile Strength
5. Elongation
6. Bonding Strength
7. Flame Retardant

8. Agrawal  
9. Poly Ethylene Glycol  
10. Propylene Glycol  
11. Gel Time

اتصال عرضی افزایش می‌یابد و بسیار سخت‌تر می‌شود و در نتیجه میزان مهاجرت نیتروگلیسرین کاهش می‌یابد [۱۷-۱۵].

## ۲.۲ اثر مقدار تکپار استایرن بر خواص مکانیکی و مهاجرت نیتروگلیسرین

در این بخش، به تحقیق انجام شده توسط آگراوال و همکارانش در مورد اثر تغییرات مقدار تکپار استایرن در یک پلی‌استر غیراشباع منعطف (EP4) شامل پلی‌اتیلن گلیکول، ایزوفتالیک اسید، مالئیک انیدرید و استایرن (جدول (۲))، و یک پلی‌استر غیراشباع کمتر منعطف (FUP-9) شامل پلی‌اتیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول<sup>۲</sup>، ایزوفتالیک اسید<sup>۳</sup>، مالئیک انیدرید<sup>۴</sup> و استایرن (جدول (۳))، بر زمان ژل شدن، دمای مربوط به حداکثر گرمازا، مقاومت کششی، درصد ازدیاد طول، سختی و میزان مهاجرت نیتروگلیسرین (بعد از ۱۰ روز) پرداخته می‌شود [۱۸].

ژل شدن کاهش می‌یابد. از آنجا که بین زنجیره‌های پلی‌استر از طریق اتصال غیر اشباع با یکدیگر اتصال دارند و تعداد زنجیره‌های پلی‌استر به تدریج از پلی‌استر ۱ به ۶ افزایش می‌یابد؛ چگالی اتصال عرضی که رابطه مستقیم با مقاومت کششی دارد، افزایش می‌یابد و ازدیاد طول نیز کاهش می‌پذیرد.

نتایج قدرت پیوند این پلی‌استرها با پیشرانده‌های حاوی ۲- نیترو دی‌فنیل آمین<sup>۱</sup> نیز حاکی از آن‌اند که با افزایش نسبت مولی گلیکول‌های کوتاه زنجیره نسبت به گلیکول‌های بلند زنجیره، قدرت پیوند افزایش می‌یابد. رزین‌های کند پخت و منعطف دارای پیوند ضعیف با پیشرانده‌ها و رزین‌های سخت و سریع پخت دارای پیوند قوی با پیشرانده‌ها هستند. این امر شاید ناشی از مهاجرت نیتروگلیسرین و سایر اجسام نیترو مثل ۲- نیترو دی‌فنیل آمین از پیشرانده به بازدارنده باشد که برای فرایندهای اتصال عرضی، بسیارش و پخت مزاحمت ایجاد می‌کنند و حاصل پخت ناکامل و پیوند ضعیف است. با افزایش مقدار گلیکول‌های کوتاه زنجیره، چگالی

جدول ۱. اثر ترکیب اجزا و نسبت مولی پلی‌اتیلن گلیکول و پروپیلن گلیکول بر خواص پلی‌استر غیر اشباع [۱۵].

نمونه	پلی‌اتیلن گلیکول	پروپیلن گلیکول	گرانروی (cP)	زمان ژل شدن (min)	حداکثر دمای گرمازا (°C)	مقاومت کششی (kg/cm <sup>2</sup> )	درصد ازدیاد طول	قدرت پیوند (kg/cm <sup>2</sup> )
۱	۲/۰	۰/۰	۶/۶۰	۴۶/۵	۶۱/۵	۱۳/۷۰	۲۴/۷۰	۹/۰
۲	۱/۶	۰/۴	۲۰/۱۵	۴۲/۵	۹۰/۰	۲۳/۸۰	۲۰/۰	۱۴/۳۸
۳	۱/۲	۰/۸	۳۹/۵۰	۴۰/۰	۱۰۶/۰	۳۷/۰۱	۱۸/۰	۱۹/۷۱
۴	۱/۰	۱/۰	۵۶/۵۰	۲۵/۰	۱۰۴/۰	۷۶/۳۱	۱۸/۶	۳۸/۳۳
۵	۰/۸	۱/۲	۶۵/۰۰	۲۱/۵	۱۲۰/۰	۹۲/۴۳	۱۵/۰	۳۹/۳۳
۶	۰/۴	۱/۶	۷۶/۵۰	۱۸/۰	۱۲۳/۰	۱۲۹/۳۸	۱۲/۷۱	۶۲/۵۰

جدول ۲. خواص پلی‌استر غیراشباع منعطف (EP4) با درصدهای متفاوتی از استایرن [۱۸].

نمونه	استایرن: EP4 درصد	گرانروی (cP)	زمان ژل شدن (min)	حداکثر دمای گرمازا (°C)	مقاومت کششی (kg/cm <sup>2</sup> )	درصد ازدیاد طول	سختی (A' scale)	درصد مهاجرت نیتروگلیسرین
۱	۷۰ : ۳۰	۱۳۷	-	-	۱۰	۵۲	۵۵	۶۳/۰۶
۲	۶۰ : ۴۰	۶۰	-	-	۳۲	۸۴	۶۰	۶۰/۱۵
۳	۵۰ : ۵۰	۳۲	۲۱/۳	۶۳/۰	۶۲	۷۶	۶۲	۵۳/۸۲
۴	۴۰ : ۶۰	۲۴	-	-	۱۰۱	۶۱	۷۱	۵۱/۱۷

1. (2-nitro phenyl) phenyl amine
2. Diethylene Glycol
3. Isophthalic acid
4. Maleic Anhydride

جدول ۳. خواص پلی استر غیر اشباع (FUP-9) با درصدهای متفاوتی از استایرن [۱۸].

نمونه	استایرن FUP-9 درصد	گرانروی (cP)	زمان ژل شدن (min)	حداکثر دمای گرمازا (C)	مقاومت کششی (kg/cm <sup>2</sup> )	درصد ازدیاد طول	سختی (A' scale)	درصد مهاجرت نیتروگلیسرین
۵	۷۰ : ۳۰	۱۱۰	-	-	۶۰	۱۹	۴۵	۱۲/۹۶
۶	۶۰ : ۴۰	۶۰	۱۵/۱	۱۱۱/۰	۱۴۸	۱۳	۵۰	۱۰/۰۰
۷	۵۰ : ۵۰	۳۶	۱۱/۷	۱۵۳/۰	۱۸۵	۱۰	۵۵	۹/۳۰
۸	۴۰ : ۶۰	۲۷	-	-	۲۱۰	۱۰	۵۷	۸/۳۸

پایداری شیمیایی پلی استرهای پخت شده به گنجایش استایرن رزین بستگی دارد. معمولاً [۱۹] پلی استرهای به مقدار زیاد اتصال عرضی شده که حاوی مقادیر نظری استایرن اند، در برابر حمله شیمیایی و نفوذ حلال مقاومتشان زیاد است.

تراکم (فشرده‌گی) در ساختار FUP-9 در نتیجه جایگزینی PEG-200 (بلند زنجیره) به جای DEG (کوتاه زنجیره)، به کمتر شدن مهاجرت نیتروگلیسرین در این ترکیبات در مقایسه با EP-4 می‌انجامد. پشتوانه این دلیل نتایج مربوط به مقاومت کششی بیشتر FUP-9 در مقایسه با EP-4 است که فشرده‌گی ساختاری FUP-9 را بیان می‌کند. مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول و جذب نیتروگلیسرین از جمله خواص مهم مواد پلیمری‌اند که بهینه این خواص تعیین کننده مناسب بودن یک ماده بسپاری برای بازدارندگی پیشرانده‌های راکت در دستیابی به عملکرد موفقیت آمیز در دماهای بالاست. بر اساس این معیارها، EP-4 حاوی ۵۰٪ تکپار استایرن (ترکیب ۳) و FUP-9 حاوی ۴۰٪ تکپار استایرن (ترکیب ۶) برای مطالعه بیشتر انتخاب می‌شوند [۱۸].

### ۳. تأثیر نوع و مقدار افزودنی‌ها بر خواص مکانیکی، گرمایی، جذب نیتروگلیسرین و اشتعال پذیری

پرکننده‌ها ممکن است افزودنی‌های معدنی، آلی یا هر دو باشند. همچنین، می‌توانند شامل ایجاد عناصر مقاوم در برابر اشتعال در ساختار بسپار باشند. در این بخش به تشریح تاثیر افزودن پرکننده‌های معدنی و هالوژنه بر خواص مکانیکی، گرمایی و مهاجرت نیتروگلیسرین پرداخته می‌شود. همچنین اثر ترکیبات مقاوم به اشتعال بر خواص آتشگیری پلی استرهای غیر اشباع نیز بررسی می‌شود.

ترکیبهای متفاوت EP4 و FUP-9 با غلظت‌های متغیری از تکپار استایرن (۳۰ تا ۶۰٪) تهیه شده‌اند. در ۴۰°C، گرانروی EP-4 و FUP-9، به ترتیب، ۹۲۶۶cP و ۱۲۵۰۰ cP، و برای تکپار استایرن خیلی پایین است. با توجه به اطلاعات مندرج در جدولهای (۲) و (۳) با افزایش درصد تکپار استایرن، گرانروی کاهش می‌یابد که دلیل آن آثار رقیق سازی تکپار استایرن افزوده شده است.

زمان ژل شدن و حداکثر دمای گرمازا ترکیب ۳ (EP-4 حاوی ۵۰٪ تکپار استایرن) به ترتیب ۲۱/۳ min و ۶۳°C است، در حالی که این موارد برای ترکیب ۶ (FUP-9 حاوی ۴۰٪ تکپار استایرن)، به ترتیب، ۱۵/۱ min و ۱۱۱°C است. برای FUP-9 در مقایسه با EP-4 با جایگزین کردن گلیکول کوتاه زنجیره به جای بلند زنجیره، گرانروی افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به ثابت نگه داشتن درصدهای مولی، تعداد زنجیرهای پلی استر افزایش می‌یابد که در نتیجه آن، افزایش در واکنش پذیری و در نهایت کاهش زمان ژل شدن اتفاق می‌افتد.

مطابق جدولهای (۲) و (۳) برای EP-4 + تکپار استایرن با افزایش غلظت تکپار استایرن از ۳۰٪ به ۶۰٪، مقاومت کششی افزایش می‌یابد، در حالی که روند خاصی در مورد درصد ازدیاد طول مشاهده نمی‌شود. همچنین، میزان سختی در محدوده ۳۰٪ تا ۵۰٪ تکپار استایرن، افزایش می‌یابد. در مورد FUP-9 نیز، مقاومت کششی و سختی با افزایش غلظت تکپار استایرن افزایش می‌یابد. برخلاف مقاومت کششی، درصد ازدیاد طول به طور منظم از ۳۰٪ تا ۶۰٪ تکپار استایرن کاهش می‌یابد که دلیل آن کاهش تحرک زنجیره با افزایش صلبیت ساختار است.

با تعیین مهاجرت نیتروگلیسرین می‌توان پایداری شیمیایی این سیستم‌ها را بررسی کرد. بنابر نتایج جدولهای (۲) و (۳)، مهاجرت نیتروگلیسرین با افزایش غلظت تکپار استایرن کاهش می‌پذیرد.

### ۱.۳ اثر پرکننده‌های معدنی

درجه سلسیوس اندازه‌گیری شده است. مقدار اتلاف وزن با افزایش مدت زمانی که نمونه در معرض گرما قرار می‌گیرد، افزایش، و با افزایش درصد پرکننده کاهش می‌یابد، که دلیل آن کاهش مقدار رزین با افزایش درصد پرکننده است.

پرکننده‌های تحت مطالعه در این مقاله بی‌اثر است و افزودن این پرکننده‌ها به پلی‌استر به کاهش مقدار مواد سوختنی منجر می‌شود، در نتیجه با افزایش درصد پرکننده، میزان چگالی دود کاهش می‌یابد [۱۸و۲۰].

### ۲.۳ اثر ترکیبات هالوژنه

در این بخش پلی‌استرهای هالوژنه و غیر هالوژنه براساس تتراکلرو فتالیک انیدرید<sup>۴</sup> (TCP)، تترابرمو فتالیک انیدرید<sup>۵</sup> (TBP) و فتالیک انیدرید (PA) با دی‌اتیلن گلیکول (DEG) و مالئیک انیدرید (MA) سنتز و با ۳۵٪ تکپار استاتین و ۰/۰۲٪ هیدروکوئینون<sup>۶</sup> مخلوط و از لحاظ خواص متفاوت مقایسه و بررسی شده‌اند. نسبت‌های مولی اجزا تشکیل دهنده این ترکیبات، در جدول (۵) و نتایج مقاومت کششی، درصد ازدیاد طول، قدرت پیوند، زمان ژل شدن، گرانروی، حداکثر دمای گرمازا و رسانایی گرمایی آنها در جدول (۶) درج شده است [۲۱].

از جمله پرکننده‌های معدنی می‌توان به آنتیموان تری‌اکسید<sup>۱</sup>، آلومینا تری‌هیدرات<sup>۲</sup>، روی بورات<sup>۳</sup> اشاره کرد که علاوه بر مقاومت در برابر آتش، به بهبود خواص مکانیکی نیز منجر می‌شوند. پرکننده‌ها در رزین‌های گرماسخت بر پارامترهای پخت نظیر زمان ژل شدن و حداکثر دمای گرمازا تاثیر مستقیم دارند. در این بخش تاثیر پرکننده‌های آلومینیم تری‌هیدرات، آنتیموان تری‌اکسید در مقادیر ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ درصد، در یک نمونه پلی‌استر غیر اشباع (نمونه شماره ۱۰) بررسی و نتایج حاصل از خواص آنها در جدول (۴) درج شده است [۱۸و۲۰].

رزین، تنها منبع آزادسازی گرما در طی بسپارش به‌شمار می‌آید و این گرما با تبدیل پیوند دوگانه کربن-کربن به پیوند یگانه کربن-کربن ایجاد می‌شود؛ در نتیجه، با افزایش درصد پرکننده‌ها از ۰ تا ۴۰ درصد، حداکثر دمای گرمازا متناسب با مقدار رزین کاهش می‌یابد. همچنین، واضح است که افزایش مقدار پرکننده‌ها به کاهش زمان ژل شدن و افزایش گرانروی می‌انجامد. بنابر نتایج جدول (۴)، با افزایش درصد پرکننده‌ها، مقاومت کششی افزایش و درصد ازدیاد طول کاهش می‌یابد که دلیل آن تقویت رزین با افزودن پرکننده‌هاست. پایداری گرمایی سامانه‌های پر شده به صورت اتلاف وزن در ۱۵۰

جدول ۴. اثر پرکننده‌ها بر خواص متفاوت ترکیب ۱۰ [۱۸].

نمونه	پرکننده	درصد پرکننده	زمان ژل شدن (min)	حداکثر دمای گرمازا (°C)	گرانروی (cp)	مقاومت کششی (kg/cm <sup>2</sup> )	درصد ازدیاد طول	درصد اتلاف وزن	شاخص اکسیژن N	دانسیته دود
۱۰	۰	۰	۶۳/۰	۴۲	۳۱	۲۲	۱۱۵	۲/۱۹	۲۱/۸	۳۴
۱۹	آلومینیم تری هیدرات	۱۰	۵۹/۳	۴۱	۴۰	۲۵	۱۱۲	۲/۰۹	۲۳/۱	۲۰
۲۰		۲۰	۵۸/۳	-	۴۸	۲۸	۱۱۰	۱/۵۱	۲۳/۸	۱۸
۲۱		۳۰	۵۷/۲	-	۷۸	۴۱	۱۰۹	۱/۸۹	۲۴/۱	۱۲
۲۲		۴۰	۵۷/۰	۴۰	۱۱۰	۵۷	۷۲	۱/۶۸	۲۴/۴	۸
۲۳	آنتیموان تری اکسید	۱۰	۵۸/۰	۴۱	۳۶	۱۶	۸۳	۲/۱۶	۲۳/۱	۲۸
۲۴		۲۰	۵۵/۳	-	۴۰	۱۷	۷۳	۲/۰۹	۲۳/۸	-
۲۵		۳۰	۵۴/۱	-	۵۲	۲۹	۳۸	۱/۹۸	۲۴/۲	۱۸
۲۶		۴۰	۵۳/۵	۴۰	۸۰	-	۵۰	۱/۹۰	۲۴/۴	۱۶

1. Antimony trioxide

2. Alumina trihydrate

3. Zinc borate

4. Tetrabromophthalic Anhydride

5. Tetrachlorophthalic Anhydride

6. Hydroquinone

جدول ۵. ترکیب اجزا پلی استرهای هالوژنه و غیر هالوژنه [۲۱].

مقدار اسید		نسبت مولی اجزاء					نمونه
فتالیک انیدرید	تترا کلرو فتالیک انیدرید	تترا برم فتالیک انیدرید	مالئیک انیدرید	دی اتیلن گلیکول	قبل از افزودن مالئیک انیدرید	بعد از افزودن مالئیک انیدرید	
۰/۵	-	-	۰/۵	۱/۰	۴۸/۵	۵۱/۰	پلی استرهای غیر هالوژنه (NHP)
-	۰/۵	-	۰/۵	۱/۰	۴۹/۵	۵۰/۵	کلرو پلی استر (CP)
-	-	۰/۵	۰/۵	۱/۰	۴۸/۷	۴۸/۰	برمو پلی استر (BP)

جدول ۶. خواص پلی استرهای هالوژنه و غیر هالوژنه [۲۱].

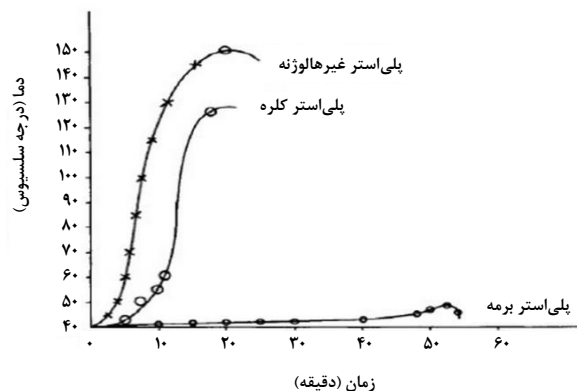
هدایت حرارتی (W/mK)	قدرت پیوند با پیشرانه (kg/cm <sup>2</sup> )	درصد ازدیاد طول	مقاومت کششی (kg/cm <sup>2</sup> )	حداکثر دمای گرمازا (C)	زمان ژل شدن (min)	گرانروی در ۲۵°C (Cps) (بعد از افزودن ۳۵٪ استایرن)	نمونه
۰/۹۱	۳۲	۱۹	۷۸	۱۵۱	۴/۵	۳۰	پلی استر
۰/۸۷	۵۲	۱۵	۱۲۳	۱۲۷	۱۱	۴۰	کلرو پلی استر
۰/۵۱۳	۵۶	۳	۱۲۹	۴۶	۲۸	۷۰	برمو پلی استر

خاتمه زنجیره است. رادیکالهای آزاد به پیوند دو گانه تکپار استایرن اضافه می شود و در نتیجه رادیکالهای بنزیل فعال می شوند، که به نوبه خود، به پیوند دو گانه ساختمان پلی استر حمله می کنند. این روند ادامه می یابد تا این که کل نمونه به شبکه در هم تنیده سه بعدی تبدیل می شود.

زمان مورد نیاز برای ژل شدن پلی استر به دو عامل بستگی دارد که عبارتند از:

(۱) دسترسی پیوند دو گانه ساختار پلی استر به حمله رادیکالهای استریل. در مورد پلی استر غیر اشباع، هیچ مانع فضایی<sup>۲</sup> برای حمله از جانب رادیکالهای استریل فعال شده وجود ندارد و زمان ژل شدن کمترین مقدار است. در حالی که، در مورد کلرو پلی استر، وقتی به جای فتالیک انیدرید، تترا کلرو فتالیک انیدرید بنشیند، پیوند کربن-هیدروژن با کربن-کلر جایگزین می شود (کلر گروه بزرگتری محسوب می شود) و دسترسی ساختار پلی استر برای حمله به وسیله رادیکالهای استریل دشوار می شود و بنابراین زمان ژل شدن کلرو پلی استر از پلی استر غیر اشباع طولانی تر خواهد شد [۲۱]. در مورد برمو پلی استر، از آنجا که برم نسبت

منحنی نمایش تغییرات دما بر حسب زمان در خلال ژل شدن (شکل ۳) حاکی از آن است که زمان ژل شدن با ترتیب پلی استر غیر هالوژنه، پلی استر کلره و پلی استر برمه افزایش می یابد.



شکل ۳. منحنی انرژی زا برای پلی استرهای هالوژنه و غیر هالوژنه [۲۱].

این ترتیب بر اساس سازوکار پخت پلی استرها توضیح داده می شود. همانطور که می دانیم پخت پلی استرهای غیر اشباع بر پایه سازوکار رادیکال آزاد<sup>۱</sup> استوار و شامل سه گام اساسی آغاز، رشد زنجیره و

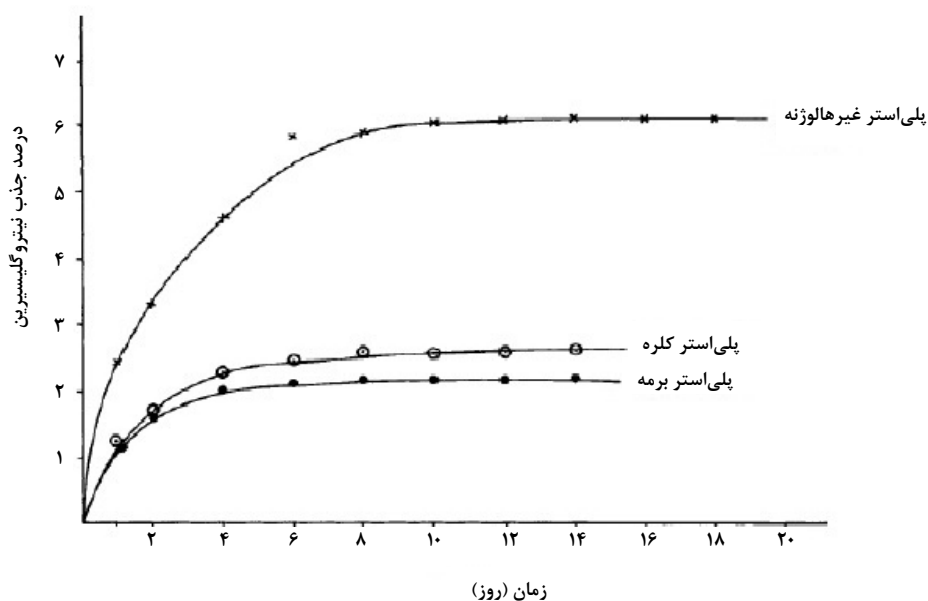
دلیل این ترتیب را می‌توان در جلوگیری استری برای چرخش دانست. در مورد پلی‌استر غیر اشباع، جلوگیری استری کمتری وجود دارد، زیرا جانشینی حجیم برای فتالیک انیدرید وجود ندارد. در واقع، این مواد نسبت به پلی‌استرهای هالوژنه انعطاف‌پذیرترند. در مورد کلرو پلی‌استر، گروه حجیم کلر انعطاف پذیری کمتری فراهم می‌آورد و در نتیجه باعث کاهش درصد ازدیاد طول می‌شود. برای برم پلی‌استر نیز، به دلیل وجود گروه حجیم‌تر برم، کمترین انعطاف‌پذیری و کمترین ازدیاد طول مشاهده می‌شود. در مورد مواد پلیمری گرماسخت، درصد ازدیاد طول و مقاومت کششی با هم رابطه عکس دارند و در نتیجه ترتیب درصد ازدیاد طول برای مقاومت کششی برعکس می‌شود. در واقع، می‌توان گفت که سختی مولکولی پلی‌استر با قرار گرفتن گروه‌های کلر و برم در آنها افزایش می‌یابد و در نتیجه مقاومت کششی بهبود پیدا می‌کند. باید گفت که رسانایی گرمایی بسیارها با ازدیاد طول آنها رابطه مستقیم دارد و با افزایش ازدیاد طول، رسانایی گرمایی نیز افزایش می‌یابد [۲۱-۲۳]. ترتیب جذب نیتروگلیسرین با توجه به شکل (۴)، به صورت، پلی‌استر غیر هالوژنه «کلرو پلی‌استر» برم پلی‌استر است. این ترتیب بر اساس ساختار عمومی نیتروگلیسرین و پلی‌استرهای غیر اشباع، مطابق شکل (۵)، قابل تفسیر است [۲۲].

به کلر جانشین حجیم‌تری محسوب می‌شود، دسترسی ساختار پلی‌استر برای حمله از جانب رادیکال‌های استریل فعال شده بسیار دشوارتر است و در نتیجه زمان ژل شدن طولانی‌تری حاصل می‌شود.

(۲) ممانعت نفوذی کاتالیست و شتاب‌دهنده<sup>۱</sup> به پلی‌استرهای هالوژنه و غیر هالوژنه. با افزایش گرانشی از پلی‌استر غیر اشباع به برم پلی‌استر، نفوذ شتاب دهنده و کاتالیست بیشتر می‌شود و بنابراین زمان ژل شدن افزایش می‌یابد.

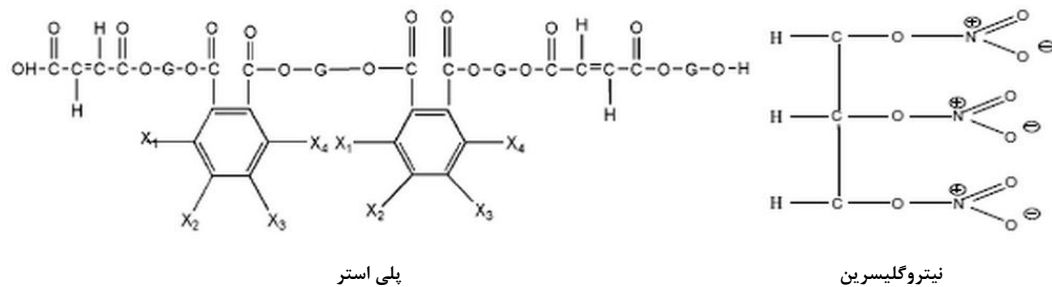
فرایند پخت پلی‌استرهای غیر اشباع واکنشی گرماسخت و گرمای آزاد شده ناشی از تبدیل پیوند دوگانه کربن-کربن به پیوند یگانه کربن-کربن است. از آنجا که مقدار مالئیک انیدرید آمیخته شده در برم پلی‌استر، کلرو پلی‌استر و پلی‌استر غیر اشباع یکسان است، انتظار می‌رود مقدار گرمای آزاد شده نیز برای آنها یکسان باشد، اما به این صورت نیست و برای پلی‌استر غیر اشباع، کلرو پلی‌استر و برم پلی‌استر، به ترتیب، ۱۵۱ و ۱۲۷ و ۴۶ درجه سلسیوس است که دلیل آن اتلاف بخشی از گرمای آزاد شده در طول ژل شدن در نتیجه افزایش زمان ژل شدن است که به کاهش حداکثر دمای گرمازا می‌انجامد.

ترتیب نسبی درصد ازدیاد طول اندازه گیری شده برای نمونه‌ها به صورت پلی‌استر غیر اشباع، کلرو پلی‌استر، برم پلی‌استر است و



شکل ۴. تأثیر گذشت زمان بر مهاجرت نیتروگلیسرین پلی‌استرهای هالوژنه و غیر هالوژنه [۲۱].

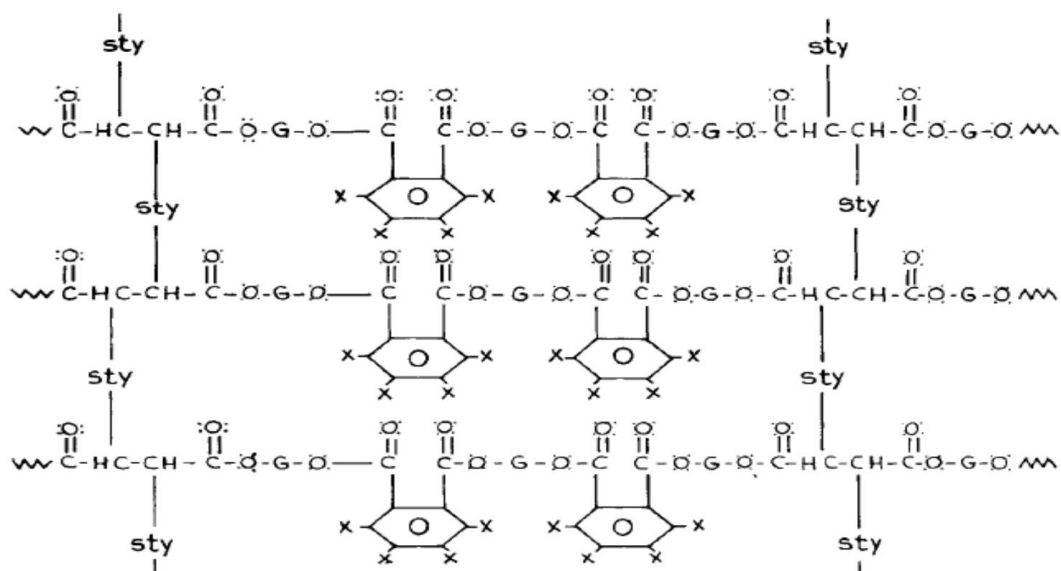
1. Accelerator



شکل ۵. ساختار نیتروگلیسرین و پلی استر غیراشباع، که در آن  $X=H$  برای پلی استر غیر هالوژنه،  $X=Cl, Br$  برای پلی استرهای هالوژنه است. همچنین منظور از G گلیکول است [۱۷].

باشد اما بر خلاف انتظار، نتایج جدول حاکی از این است که برم پلی استر نسبت به کلرو پلی استر جذب نیتروگلیسرین کمتری را بروز می دهد، (علی رغم الکترونگاتیوی بیشتر کلر از برم این روند مشاهده می شود) که دلیل آن حجم زیاد گروه های برم، در مقایسه با کلر است که باعث عدم دسترسی برم پلی استر به مولکول های نیتروگلیسرین، و در نتیجه مهاجرت کمتر نیتروگلیسرین می شود [۲۱ و ۲۲]. در شکل (۶)، شبکه ۳ بعدی پلی استرهای

پلی استر غیراشباع دارای چندین مکان الکترون دهنده است، درحالی که نیتروگلیسرین یک الکترون پذیرنده قوی است. این حالت به برقراری یک نیروی الکتروستاتیکی بین نیتروگلیسرین و پلی استر و در نتیجه مهاجرت نیتروگلیسرین از پیشرانه به سمت پلی استر می انجامد. این مهاجرت ممکن است از طریق ایجاد گروه های الکترونگاتیوی چون کلر و برم به وسیله هر اسید آلیفاتیک یا آروماتیک یا گلیکول باز داشته شود. از بین دو ترکیب کلرو پلی استر و برم پلی استر انتظار می رود که ترکیب دارای گروه الکترونگاتیوتر (کلرو پلی استر) در مقایسه با برم پلی استر دارای مهاجرت کمتری



شکل ۶. شبکه سه بعدی پلی استرهای هالوژنه و غیرهالوژنه پخت شده، که در آن  $X=H$  برای پلی استر غیر هالوژنه،  $X=Cl, Br$  برای پلی استرهای هالوژنه است. همچنین منظور از G گلیکول است [۲۲].

### ۳.۳ تأثیر ترکیبات مقاوم در برابر اشتعال

معمولاً بهبود خاصیت مقاومت در برابر اشتعال در پلیمرها از طریق دو روش واکنشی<sup>۳</sup> و افزایشی<sup>۴</sup> انجام می‌شود. در روش افزایشی، مواد مقاوم به اشتعال به طور فیزیکی در پلیمر گنجانده می‌شوند و در نتیجه سازگاری فقیر و کارایی نه چندان مطلوبی در مقاومت در برابر اشتعال پلیمرها پدید می‌آید. در حالی که، در روش واکنشی، یا پلیمرهایی مقاوم به اشتعال تولید می‌شوند، یا اینکه اصلاح پلیمرهای موجود از طریق همبندسازی<sup>۵</sup> با یک واحد مقاوم به اشتعال صورت می‌گیرد و در نتیجه کارایی مطلوبی از لحاظ مقاومت به اشتعال و سازگاری شیمیایی برقرار می‌شود. برای مواد مقاوم به اشتعال فسفر<sup>۶</sup>، علاوه بر کارایی بالای آنها، سازگاری با محیط زیست نیز جلب توجه می‌کند. نکته جالب توجه این است که از ترکیبات فسفر حلقه‌ای، نه تنها مقاومت به اشتعال پدید می‌آید، بلکه برای تشخیص و جداسازی مولکول‌ها و فلزات نیز استفاده می‌شود [۲۴-۲۸].

در این بخش از ماده مقاوم به اشتعال اتیل اکریلات سیکلیک گلیکول فسفات<sup>۷</sup> (EACGP) برای گنجاندن در یک پلی‌استر غیر اشباع دارای ۳۸٪ استایرن استفاده شده است. از منحنی آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) و وزن سنجی دیفرانسیلی (DTG) برای ارزیابی میزان پایداری گرمایی و رفتار تجزیه حرارتی پلی‌استر غیراشباع (UPR) در دو محیط نیتروژن و هوا استفاده شده است [۲۷].

در محیط نیتروژن، روند تجزیه نمونه پلی‌استر غیر اشباع با نمونه پلی‌استر غیر اشباع حاوی EACGP تفاوت چشمگیری دارد. آنالیز وزن سنجی گرمایی نمونه بدون ترکیب مقاوم به اشتعال فسفاته، فقط یک مرحله اتلاف وزن را نشان می‌دهد، در حالی که همه نمونه‌های حاوی EACGP دارای دو مرحله تجزیه‌اند. در مورد نمونه‌ی بدون ترکیب مقاوم به اشتعال فسفاته، حدود ۸٪ وزنی اتلاف وزن در مرحله اول تجزیه (حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس) مربوط به آب‌زدایی و شکست زنجیر پلی‌استر و پلی‌استایرن عامل اتلاف وزن در مرحله دوم تجزیه (۵۲۰-۳۸۰ درجه سلسیوس) است.

3. Reactive
4. Additive
5. Copolymerization
6. Phosphorus
7. Ethyl Acrylate Cyclic Glycol Phosphate

پایداری گرمایی برای پلی‌استرهای هالوژنه و غیر هالوژنه به صورت اتلاف وزن تعریف می‌شود. هر چه فشردگی ساختار مولکولی بیشتر باشد، احتمال فرار مواد فرار<sup>۱</sup> کاهش و در نتیجه مقدار اتلاف وزن نیز کاهش می‌یابد؛ به بیان دیگر، ترتیب فشردگی ساختار مولکولی با اتلاف وزن رابطه عکس دارد و نتایج ارائه شده در جدول (۷) نیز گویای این امر است.

بازدارندگی اشتعال به صورت تغییر در آهنگ سوختن<sup>۲</sup> تعریف می‌شود و نتایج برای ترکیبات برم-پلی‌استر، کلرو-پلی‌استر و پلی‌استر غیراشباع همراه با درصدهای نظری کلر و برم در جدول (۸) درج شده است.

جدول ۷. اثر گذشت زمان بر اتلاف وزن پلی‌استرهای هالوژنه و غیر هالوژنه [۲۱].

نمونه	درصد اتلاف وزن					
	۱ ساعت	۲ ساعت	۳ ساعت	۴ ساعت	۵ ساعت	۶ ساعت
پلی‌استرهای غیر هالوژنه	۰/۵۱	۰/۹۲	۱/۱۵	۱/۲۸	۱/۳۹	۱/۴۲
کلرو پلی‌استر	۰/۳۳	۰/۵۰	۰/۶۸	۰/۷۹	۰/۸۳	۰/۸۵
برمو پلی‌استر	۰/۲۹	۰/۴۶	۰/۵۸	۰/۶۷	۰/۷۰	۰/۷۲

جدول ۸. مقاومت در برابر اشتعال و شاخص اکسیژن برای پلی‌استرهای هالوژنه و غیر هالوژنه [۲۱].

نمونه	سرعت سوختن (mm/sec)	شاخص اکسیژن	درصد کلر	درصد برم
پلی‌استرهای غیر هالوژنه	۰/۶۱	۱۶/۵۲	-	-
کلرو پلی‌استر	۰/۴۵	۱۸/۲۰	۱۵/۳۲	-
برمو پلی‌استر	۰/۳۸	۱۹/۵۴	-	۲۶/۵

جایگزینی هالوژن، مشخصه مقاومت در برابر اشتعال را به پلیمر می‌بخشد. از آنجا که پیوند کربن-برم ضعیف‌تر از کربن-کلر است و این امر باعث می‌شود رادیکال‌های برم از طریق فرایند انتشار شعله در طول احتراق مزاحمت ایجاد کنند، برم پلی‌استرها در مقایسه با کلرو پلی‌استرها در برابر اشتعال موثرتر باشند [۲۱ و ۲۲].

1. Volatile
2. Burning Rate

پلی استر غیراشباع به طور معنی داری با گنجاندن EACGP بهبود می‌یابد، به طوری که مقادیر شاخص اکسیژن EACGP10، EACGP15، EACGP20، به ترتیب، به ۲۵/۵، ۲۶/۰، ۲۶/۵ می‌رسد که حاکی از تأثیر مقاومت قدرتمند در برابر اشتعال پلی استرهای حاوی EACGP است. عکسهای بعد از انجام آزمون شاخص اکسیژن در شکل (۷) مشاهده می‌شوند.

جدول ۹. نتایج شاخص اکسیژن پلی استرهای غیر اشباع مختلف [۲۷].

نمونه	گنجایش EACGP (درصد وزنی)	شاخص اکسیژن
EACGP0	۰	۲۰/۵
EACGP10	۱۰	۲۵/۵
EACGP15	۱۵	۲۶/۰
EACGP20	۲۰	۲۶/۵



شکل ۷. نتایج عکسبرداری از نمونه‌ها بعد از انجام آزمون شاخص اکسیژن، (الف) EACGP0، (ب) EACGP10، (پ) EACGP15، (ت) EACGP20 [۲۷].

#### ۴. نتیجه‌گیری کلی

با توجه به مطالب مروری یاد شده در پلی استرهای غیراشباع به عنوان بازدارنده در پیشراندهای جامد، هر چه طول زنجیره گلیکول اولیه کوتاهتر باشد، واکنش پذیری پلی استر (با کاهش زمان ژلی) و

با این وجود، محصول زغال تا ۸۰۰ درجه سلسیوس پایدار می‌ماند که حاکی از آن است که زغال باقیمانده می‌تواند در محیط خنثی پایدار باقی بماند. برای نمونه‌هایی که در آنها EACGP گنجانده شده است، اولین مرحله اتلاف وزن به صورت وسیع‌تری مشاهده می‌شود. به طوری که میزان دمایی که نمونه‌های EACGP10، EACGP15، EACGP20 در آن ۱۰ درصد اتلاف وزن نشان می‌دهند (T<sub>0/1</sub>)، به ترتیب، ۳۷، ۴۷، ۷۲ درجه سلسیوس می‌باشد که به پلی استر غیراشباع و ماده مقاوم به اشتعال و اتصال P-O-C ارتباط دارد. در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس مقدار بیشتری زغال در نمونه‌های پلی استر حاوی EACGP تشکیل می‌شود و بازده زغال با افزایش بارگذاری EACGP افزایش می‌یابد. در ۸۰۰ درجه سلسیوس بازده زغال ۱۸/۲ درصد وزنی برای EACGP20 مشاهده می‌شود که این میزان زغال می‌تواند به عنوان سدی موثر برای ممانعت از انتقال جرم، مهار رسانایی گرمایی و کاهش دهنده واکنش‌های گرمازا عمل کند. در نتیجه اشتعال پذیری با مزاحمت زغال کاهش پیدا می‌کند.

حداکثر سرعت انتقال جرم که با استفاده از منحنی وزن سنجی دیفرانسیلی به دست می‌آید در مورد نمونه‌هایی که در آنها EACGP گنجانده شده است نشان‌دهنده کاهش چشمگیر حداکثر سرعت انتقال جرم می‌باشد بصورتیکه برای نمونه ۱۰ درصد وزنی EACGP، کاهش ۲۳ درصدی اتفاق می‌افتد.

در محیط هوا، یک گام تجزیه‌ای دیگر در محدوده ۶۰۰ درجه سلسیوس نیز مشاهده می‌شود که به اکسایش زغال کربنی اولیه مربوط می‌شود. علاوه بر این، T<sub>0.1</sub> برای همه نمونه‌ها قدری پایین‌تر از محیط نیتروژن است و روند مشابهی برای دمای متناظر با T<sub>max</sub> مشاهده می‌شود. در نتیجه دماهای تجزیه در محیط هوا حاکی از آنند که اتلاف وزن برای همه پلی استرهای غیر اشباع در دماهای پایین‌تری در مقایسه با محیط نیتروژن شروع می‌شود که این پدیده حاکی از تجزیه سریع‌تر بسپار در محیط هواست.

مقادیر شاخص اکسیژن (LOI) برای همه نمونه‌های پلی استر غیراشباع در جدول (۹) درج شده است.

به دلیل گنجیده شدن تعداد زیاد استایرن در پلی استر غیر اشباع بدون فسفات، بالاترین میزان اشتعال‌پذیری با مقدار شاخص اکسیژن معادل ۲۰/۵ مشاهده می‌شود. با همه این احوال، مقاومت به اشتعال

- [10] Schulze, U., Skrifvars, M., Reichelt, N., Schmidt, H., "Modification of Unsaturated Polyesters by Poly (ethylene glycol ) End Groups", John Wiley & Sons, Inc., Vol. 64, pp. 527-537, (1996).
- [11] Yamashita, H., Nakano, Y., "Polyester : properties, preparation & applications", Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 225-227, (2008).
- [12] Simpson, J. M., "Synthesis and Characterization of Unsaturated Polyesters for use in Multivesiculated Particles (MVPs)", Master of Science, Stellenbosch University, Stellenbosch, (2010).
- [13] Oldring, P. K. T., "Resins for Surface Coatings", 2nd Edition, Volume 3, Wiley, pp. 378-380, (2002).
- [14] Asaad, J. N., Abd-El-Messieh, S. L., Ikladious, N. E., "Unsaturated polyester nanocomposites based on poly(ethylene terephthalate) waste using different types of nanofillers", nanoengineering and nanosystems, Vol. 224, pp. 174-183, (2013).
- [15] Agrawal, J. P., Chowk, M. P., Satpute, R. S., "Study on Mixed Glycols-Based Semi-Flexible Unsaturated Polyester Resins for Inhibition of Rocket Propellants"; British Polymer Journal, Vol. 14, pp. 29-34, (1982).
- [16] Fink, J. K., "Reactive Polymers Fundamentals and Applications", Second Edition, William Andrew, oxford, pp. 1-48, (2013).
- [17] Agrawal, J. P., Chowk, M. P., Singhal, A. K., Kulkarni, K. S., Vasudevan, P. S., "Mixed Glycols based Semi-Rigid Unsaturated Polyesters for Inhibition of Double Base Propellants", Indian National Science Academy, Vol. 52A, pp. 676-684, (1986).
- [18] Agrawal, J. P., Samudra, R. R., Agawane, N. T., "Characterization of Some Modified Unsaturated Polyesters for Inhibition of Double-base Rocket Propellants", Polymer Analysis and Characterization, Vol. 6:5, pp. 415-436, (2006).
- [19] Athalye, A. S., "Plastic Materials Handbook", Multi-tech Publishing Co., Mumbai, 160-175, (1995).
- [20] Agrawal, J. P., Chowk, M. P., Satpute, R. S., Kulkarni, K. S., "The Role of Alumina Trihydrate Filler on Semiflexible Unsaturated Polyester Resin-4 and Inhibition of Double-Base Rocket Propellants", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 10, pp. 77-81, (1985).
- [21] Agrawal, J. P., Kulkarni, K. S., "Comparative Study of Unsaturated Halo and Nonhalo Polyesters and Inhibition of Double-Base Rocket Propellants", Applied Polymer Science, Vol. 50, pp. 1655-1664, (1993).
- [22] Agrawal, J. P., Kulkarni, K. S., "Kinetics of Nitroglycerine Migration through Unsaturated Non-Halo and Halo Polyesters", Polymer International, Vol. 35, pp. 257-261, (1994).
- [23] Agrawal, J. P., Kulkarni, K. S., "Tetrachlorophthalic Anhydride-Based Flame-Retardant Chloropolyesters for Inhibition of Double-Base Propellants", Applied Polymer Science, Vol. 32, pp. 5203-5214, (1986).
- [24] Chattopadhyay, D. K., Raju, K. V. S. N., "Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications", Progress in Polymer Science, Vol. 32, pp. 352-418, (2007).
- حداکثر دمای گرمازا افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش طول زنجیره‌های پلی‌استر و پیوند غیراشباع، چگالی اتصال عرضی متناظر با مقاومت کششی افزایش می‌یابد. از این رو، میزان تحرک زنجیره کاهش می‌یابد و درصد افزایش طول نیز کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، با گسترش دامنه فشردگی در ساختار پلی‌استر، جذب آب و نیتروگلیسرین کمتر می‌شود. به علاوه، افزایش مقدار پرکننده نیز به کاهش زمان ژلی، کاهش جذب آب و افزایش گرانبروی می‌انجامد. برای دستیابی به درصد افزایش طول مناسب، با شرط از دست رفتن خواص دیگر، باید جایگزینی گلیکول‌های بلند زنجیره با کوتاه و افزایش پرکننده تا مقدار بهینه خواص صورت گیرد. برای این منظور، می‌توان مقداری از تکپار استایرن را به وسیله یک عامل شبکه‌کننده جایگزین کرد. در نهایت، میزان مهاجرت نیتروگلیسرین با ایجاد گروه‌های الکترون‌گاتیو مثل کلر و برم در ساختار پلی‌استر کاهش می‌یابد.

## مراجع

- [1] Agrawal, J. P., High Energy Materials, Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Wiley-Vch, New Delhi, pp. 289-317, (2010).
- [2] Sutton, G. P., Biblarz, O., Rocket Propulsion Elements, Seventh Edition, John Wiley & Sons, New York, pp. 444-445, (2001).
- [3] Jones, B., Structural Assessment of Solid Propellant Grains, AGARD AR-350, United Kingdom, pp. 5-8, (1997).
- [4] Boggs, T. L., Derr, R. L., Hazard Studies for Solid Propellant Rocket Motors, AGARDograph No.316, pp. 5-7, (1990).
- [5] Lelu, A. E., Grignon, J. R., Gonthier, B. F., Tauzia, J., "Combustion Inhibitor Based on an Aliphatic Polyurethane Elastomer for a Propellant and Block Coated with this Inhibitor", U.S. Patent 4,638,735, (1985).
- [6] Davenas, A., "Solid Rocket Propulsion Technology", First Edition, Pergamon Press Ltd, Paris, pp. 380-383, (1993).
- [7] Lelu, A., Gonthier, B., Grignon, J., Tauzia, J., "Combustion Inhibitors on a Base of Oxygenated Polyurethane Elastomer which Contains Fibers for the Double base Propellants", U.S. Patent 4,536,235, (1983).
- [8] Scheirs, J., Long, T. E., "Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters", 1st Edition, John Wiley & Sons, Ltd, New York, pp. 699-712, (2003).
- [9] Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta, B., "Polyesters and Polyamides", 1<sup>st</sup> Edition, Woodhead Publishing, Chennai, pp. 9-11, (2008).

- [25] Chattopadhyay, D. K., Webster, D. C., "Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes", *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, pp. 1068–1133, (2009).
- [26] Morgan, A. B., Wilkie, Ch. A., "Flame Retardant Polymer Nanocomposites", John Wiley & Sons, INC., Hoboken, pp. 1-31, (2007).
- [27] Dai, K., Song, L., Hu, Y., "Study of the Flame Retardancy and Thermal Properties of Unsaturated Polyester Resin via Incorporation of a Reactive Cyclic Phosphorus-Containing Monomer", *High Performance Polymers*, Vol. 25, pp. 938–946, (2013).
- [28] Kuan, J. F., Lin, K. F., "Synthesis of Hexa-Allylamino-Cyclotriphosphazene as a Reactive Fire Retardant for Unsaturated Polyesters", *Applied Polymer Science*, Vol. 91, pp. 697–702, (2004).