

Polyurethane Binders as Sensitivity Reducer in Energetic Materials

Hamed Daemi^{1,3}, Mohammad Ali Dehnavi^{2*}

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Faculty of Chemical Engineering, Emam Hossein University, Tehran, Iran
3. Young Researchers and Elites Club, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: 9 June 2013, Accepted: 8 October 2013

Abstract

The sensitivity of energetic materials can be reduced by use of chemical binders such as polyurethanes. This review covers a brief account on energetic materials and industrial use of binders in reducing these materials sensitivity. The role of polyurethane binders, as the most common polymeric binders, is reviewed in relation to the thermal and mechanical properties of energetic materials. Finally, in this review the chemistry of polyurethane elastomers, production methods, raw materials and important parameters influencing the physical, chemical and mechanical properties of these polymers are discussed. Based on current studies, polyurethanes have excellent physical, chemical and mechanical properties and therefore, they are the most important binders used in energetic materials.

Key Words

energetic materials,
polyurethane,
binder,
mechanical properties,
synthesis

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mdehnavi@iust.ac.ir

کاهش حساسیت مواد پرانرژی با استفاده از محمل‌های پلی‌یورتانی

حامد دائمی^{۱*}، محمدعلی دهنوی^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه پلی‌یورتان و نانوپلیمرها، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

۲- تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، گروه مهندسی شیمی

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان

دریافت: ۱۳۹۲/۳/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۲/۷/۱۶

در این مقاله، کاهش حساسیت مواد پرانرژی با استفاده از محمل‌های پلی‌یورتانی بررسی شده است. ابتدا، مواد پرانرژی و محمل‌های به کار رفته در این صنعت به طور خلاصه ارائه شده است. سپس، آثار محمل‌های پلی‌یورتانی به عنوان متداول‌ترین محمل پلیمری بر خواص گرمایی و مکانیکی این مواد مرور شده است. در انتها، شیمی الاستومرهای پلی‌یورتان، روش‌های مختلف تولید، مواد اولیه استفاده شده و عوامل مؤثر بر خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی این پلیمرها مرور شده است. با توجه به مطالعات انجام شده، پلی‌یورتان‌ها دارای خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی برجسته‌ای بوده و مهم‌ترین محمل‌های مصرفی در مواد پرانرژی به شمار می‌روند.

بسیار

فصلنامه علمی-ترویجی

سال سوم، شماره ۳

صفحه ۶۵-۵۶، ۱۳۹۲

ISSN: 2252-0449

چکیده



حامد دائمی



محمدعلی دهنوی

واژگان کلیدی

مواد پرانرژی،
پلی‌یورتان،
محمل،
خواص مکانیکی،
سنتز

مقدمه

مواد پرانرژی، ترکیبات شیمیایی هستند که در واکنش آغاز مناسب به سرعت درگیر واکنش‌های خودتسریعی شده و منجر به تشکیل مواد پایدارتر و آزاد شدن گرمای قابل توجه می‌شوند. محصولات حاصل از این واکنش، معمولاً ترکیبات گازی هستند که حجم بسیار بیشتری را نسبت به مواد اولیه اشغال می‌کنند. گرمای آزاد شده در طول واکنش، انبساط محصولات گازی و تولید مقادیر زیادی انرژی را به همراه دارد [۱].

مواد پرانرژی را می‌توان به سه دسته کلی تک جزئی، فرمول‌بندی‌های حاوی چند ترکیب پرانرژی و فرمول‌بندی‌های ترکیبات پرانرژی دارای مواد خنثی طبقه‌بندی کرد. هر یک از این مواد با توجه به برخی ویژگی‌های عملکردی مانند حساسیت، توان، پایداری، سرعت، واکنش‌پذیری و سمیت کاربردهای متفاوتی دارند [۱، ۲].

مواد پرانرژی معمولاً ترکیبات آلی و دارای گروه‌های عاملی نیترو، آزید و هیدرازین هستند. ترکیب‌های حاوی اتم‌های نیتروژن مانند نیترات استرها، نیترامین‌ها، آزیدونیترامین‌ها، دی‌فلوئورونیترامین‌ها، ترکیبات چندحلقه‌ای فورازان‌ها (۵،۲،۱-اکسادی‌آزول‌ها) و فوروکسان‌ها (۵،۲،۱-اکسادی‌آزول-N-اکسیدها) از جمله مهم‌ترین ترکیبات شیمیایی پرانرژی محسوب می‌شوند. آزين‌های مختلف از جمله تری‌آزين‌ها، تتراآزين‌ها، ترکیب‌های کوئوردیناسیونی نمک‌های فلزی هیدرازین‌ها و کربوهیدرازین‌ها نیز در دسته ترکیبات پرانرژی طبقه‌بندی می‌شوند [۳].

محمل‌های پلیمری

یک محمل پلیمری معمولاً از چهار جزء پلیمر، نرم‌کننده، عامل پیوندی و ضداکسنده تشکیل می‌شود. هدف از به کار بردن محمل پلیمری در فرمول‌بندی مواد پرانرژی، تولید ماده‌ای پرانرژی و غیرحساس الاستومری با ویژگی‌های مکانیکی مناسب است. مواد پرانرژی معمولاً نسبت به ضربه و اصطکاک بسیار حساس‌اند. از این رو، نگهداری، انبارداری، حمل و نقل و کار کردن با این مواد با خطرهای گوناگونی همراه است [۴، ۵]. از روش‌های مؤثر کاهش خطرهای احتمالی این مواد، قرار دادن اجزای منفجره در داخل ماتریس پلیمری است. این عمل، موجب کاهش حساسیت آنها به محرک‌های خارجی مانند ضربه، اصطکاک، گرما و غیره می‌شود. تنوع پلیمرهای استفاده شده به عنوان مهم‌ترین جزء محمل، توسعه فرمول‌بندی‌های مختلف مواد پرانرژی غیرحساس را به دنبال داشته

است. از سوی دیگر، محمل‌های یادشده به دلیل دارا بودن مقادیر زیاد اتم‌های کربن و هیدروژن، در فرمول‌بندی به عنوان سوخت نیز عمل می‌کنند [۶، ۷].

متداول‌ترین پلیمرهای به کار رفته برای کاهش حساسیت در فرمول‌بندی مواد پرانرژی شامل پلی‌سولفیدها، پلی‌استرها، پلی‌استیرن، پلی‌وینیل کلرید، رزین‌های اپوکسی و پلی‌آکریلات‌ها هستند. از نیمه دوم قرن بیستم، کاربرد پلی‌بوتادی‌ان به عنوان محمل پلیمری با ویژگی‌های برجسته، در صنعت مواد پرانرژی به سرعت توسعه یافت. افزایش کارایی، کاهش دمای سوختن، بهبود خواص مکانیکی و افزایش استحکام پارگی از مزیت‌های این سامانه‌های پلیمری است [۶]. مهم‌ترین انواع پلی‌بوتادی‌ان که در صنعت مواد پرانرژی استفاده می‌شوند، در جدول ۱ فهرست شده است.

با وجود مزایای سامانه‌های پلیمری یاد شده، عدم وجود یک محمل پلیمری با مشخصاتی نظیر سهولت در انجام واکنش‌های پلیمر شدن و پخت، مواد اولیه ارزان و در دسترس، طبیعت کاربرپسند (user friendly)، ماهیت گرمانرم الاستومری و امکان تهیه پلیمرهای گرماسخت، چسبندگی مناسب به مواد مختلف، خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی برجسته و غیره، موجب پیدایش محمل‌های پلی‌یورتانی به عنوان پرکاربردترین سامانه محملی در مواد پرانرژی شده است.

کاربرد سامانه‌های اولیه پلی‌یورتانی بر پایه پلی‌اترها به دلایل تبلور در دمای کم، حساسیت به رطوبت و پیرشدگی غیرمطلوب با مشکلاتی همراه بود. این مشکلات با استفاده از پلی‌بوتادی‌ان با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی به‌عنوان پلی‌ال و موادی نظیر نرم‌کننده‌ها و ضداکسنده‌ها رفع شده است [۳، ۱۰، ۱۱].

فرمول‌بندی‌های پلی‌یورتانی برپایه پلی‌بوتادی‌ان با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی دارای خواص مکانیکی مطلوب، پایداری هیدرولیتیکی مناسب، پایداری پیرشدگی خوب، گرانشی مطلوب و بارگیری مقادیر زیاد مواد جامد هستند. استفاده از برخی پلی‌ال‌های قطبی و نیمه‌قطبی نظیر پلی‌تترامتلین‌اتر گلیکول (PTMEG)، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) و پلی‌کاپرولاکتون (PCL) نیز به دلیل ماهیت غیرقطبی و عدم امتزاج‌پذیری HTPB با نرم‌کننده‌های پرانرژی، در فرمول‌بندی محمل‌های پلی‌یورتانی گزارش شده است [۱۲، ۱۳].

با توجه به اهمیت محمل‌های پلی‌یورتانی و کاربرد آنها در مواد پرانرژی، هدف از این مقاله، معرفی اجمالی مواد پرانرژی، مروری بر سامانه‌های پلی‌یورتانی، بررسی اجزای تشکیل‌دهنده و آثار هر یک از این اجزا و روش‌های فراورش این پلیمرهاست.

جدول ۱- مهم ترین انواع محمل های پلی بوتادیانی مواد پرانرژی.

مرجع	ویژگی	نوع پلی بوتادیان
۸	افزایش کارایی و کاهش دمای سوزش	پلی بوتادیان اصلاح نشده (HTPB)
۶	افزایش ضربه ویژه و بهبود خواص مکانیکی	کوپلیمر بوتادیان و آکریلیک اسید حاوی سامانه پخت رزین اپوکسی (PBAA)
۶	محمل پیشراندهای مختلف	کوپلیمر بوتادیان-آکریلیک اسید-آکریلو نیتریل (PBAN)
۶	بهبود خواص مکانیکی بدون تأثیر بر خواص ضربه ویژه، چگالی و بارگیری جامد	پلی بوتادیان با گروه های کربوکسی انتهایی (CTPB) دارای سامانه پخت ایمین-اپوکسید
۶	کرنش قابل توجه در دمای کم و خواص بهتر پیرسازی	پلی بوتادیان با گروه های هیدروکسیل انتهایی
۳	دستیابی به انرژی بیشتر و سایر خواص مطلوب پلی-بوتادیان ها	پلی بوتادیان با گروه های انتهایی هیدروکسیل اصلاح شده با گروه های نیترو
۸	افزایش استحکام کششی و مدول	پلی بوتادیان هیدروژن دار شده

پلی یورتان ها

پلی یورتان ها، پلیمرهایی با خواص برجسته اند که از پلیمر شدن افزایشی میان دی ایزوسیانات ها یا پلی ایزوسیانات ها و پلی ال ها حاصل می شوند. استحکام زیاد در برابر پارگی، فرایندپذیری ساده و مقاومت در برابر هوا و مواد شیمیایی از جمله خواص منحصر به فرد پلی یورتان هاست [۱۳، ۱۴]. این مواد نه تنها ویژگی های اصلی یک گرمانرم را بروز می دهند، بلکه خواص لاستیک ها را نیز دارا هستند. این مزیت عمده از ساختار دوفازی این پلیمرها در مقیاس ریزساختار ناشی می شود که به موجب آن، پلی یورتان ها به عنوان پلیمرهایی متشکل از قطعه های نرم و سخت شناخته می شوند [۱۵]. قطعه های نرم، مربوط به گروه های پلی ال مورد استفاده بوده و خواص الاستومری، مقدار ازدیاد طول و دمای انتقال شیشه ای پلیمر را کنترل می کنند. درحالی که قطعه های سخت یورتانی بر خواص دمابالا، نظیر خواص گرمایی و پایداری ابعادی پلیمر اثر می گذارند [۱۶]. پلی یورتان ها در صنایع مختلف از جمله روکش، رنگ، چسب، الاستومر، اسفنج و الیاف مصنوعی کاربردهای متنوعی پیدا کرده اند [۱۷-۱۹].

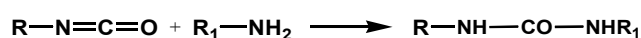
شیمی الاستومر های پلی یورتان

الاستومرها، سامانه های کوپلیمری هستند که از توالی قطعه های سخت و نرم تشکیل می شوند. قطعه های نرم با توجه به پارامترهایی نظیر وزن مولکولی پلی ال، نوع و مقدار عاملیت و ساختار گروه های موجود در زنجیر پلی ال اثر زیادی بر خواص الاستومر های پلی یورتان

دارند. برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی پلی یورتان ها، معمولاً از ترکیباتی به نام زنجیرافزا استفاده می شود. زنجیرافزاها، ترکیبات دی الی یا دی آمینی با وزن مولکولی کم هستند که موجب افزایش جرم مولکولی پلی یورتان ها و بهبود خواص مکانیکی و گرمایی آنها می شوند [۲۰].

زنجیرافزاهای دی الی منجر به تشکیل گروه های یورتانی می شوند. در حالی که از واکنش زنجیرافزاهای دی آمینی با دی ایزوسیانات ها، گروه های اوره ای حاصل می شود که خواص بهتری نسبت به گروه های یورتانی نشان می دهند [۲۱]. نمایی از واکنش ایزوسیانات ها با گروه های عاملی هیدروکسیل و آمین در شکل ۱ نشان داده شده است.

پلی یورتان های متداول که فاقد عوامل شیمیایی پرانرژی در ساختار زنجیر پلیمری هستند، به عنوان محمل های پلیمری خنثی طبقه بندی می شوند. از این رو، اصلاح خواص گرمایی، مکانیکی و انفجاری این پلیمرها با ترکیبات دارای عوامل فعال شیمیایی نظیر پلی گلیسیدیل آزید به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۲۲، ۲۳]. پلی یورتان های پرانرژی الاستومر گرمانرم به دلایل فرایندپذیری آسان و امکان ذوب از سامانه های خنثی متمایزاند [۲۴].



شکل ۱- واکنش ایزوسیانات در مجاورت گروه های هیدروکسیل و آمین [۲۵].

شکل ۲- نحوه تشکیل پلی یورتان به روش پیش پلیمر [۲۶].

روش های مرسوم تهیه پلی یورتان ها عبارت از روش های پیش پلیمر، نیمه پیش پلیمر و یک مرحله ای هستند. پلی یورتان های حاصل از دو روش اول طی دو مرحله از واکنش پیش پلیمر با زنجیرافزاهای دی الی یا دی آمینی حاصل می شوند.

نحوه واکنش اجزا و چگونگی تشکیل زنجیر پلی یورتانی در شکل ۲ نمایش داده شده است. پیش پلیمرها معمولاً مایعاتی گرانش و جامداتی با دمای ذوب کم و وزن مولکولی کم تا متوسط اند که به هر دو شکل سنتزی و تجاری قابل دسترس هستند. پیش پلیمرها را

پلی یورتان‌های قابل ریخته‌گری

پلی یورتان‌های این دسته، بیشترین کاربرد را در تولید الاستومرها دارند. مهم‌ترین روش‌های قالب‌گیری این نوع الاستومرها، افشانش، قالب‌گیری باز، قالب‌گیری تحت فشار و قالب‌گیری تزریقی واکنشی هستند. افزایش نسبت NCO/OH از مقدار واحد، موجب افزایش وزن مولکولی زنجیرهای پلیمری شده و امکان ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیرهای پلیمری فراهم می‌شود. این دو پدیده سبب می‌شوند تا مقدار گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمری و در نتیجه، گرانه‌وی بلیم نهایی افزایش یابد [۲۵].

جدول ۲- مقایسه روش‌های سنتز پلی‌یورتان‌ها.

روش				
پیش پلیمر دوم مرحله‌ای		نیمه پیش پلیمر دوم مرحله‌ای		یک مرحله‌ای
مرحله اول تشکیل پیش پلیمر	مرحله دوم واکنش پیش پلیمر با زنجرافزا	مرحله اول تشکیل پیش پلیمر	مرحله دوم واکنش پیش پلیمر با زنجرافزا	اختلاط تمام اجزا
واکنش تمام پلی‌ال با مقادیر اضافی دی‌ایزوسیانات		واکنش قسمتی از پلی‌ال با مقادیر اضافی دی‌ایزوسیانات		-
کیفیت مطلوب محصول نهایی، هزینه زیاد		کیفیت نسبتاً مطلوب محصول نهایی هزینه زیاد		عدم امکان کنترل واکنش، ساختار نامنظم پلی‌یورتان نهایی، خواص ضعیف محصول نهایی، هزینه اندک
تولید انواع پلی‌یورتان		تولید انواع پلی‌یورتان		تولید اسفنج و گرمانرم

جدول ۳- دسته‌بندی الاستومرهای پلی‌یورتان.

ویژگی	پلی‌یورتان قابل ریخته‌گری	پلی‌یورتان گرمانرم	پلی‌یورتان غلتک‌پذیر
نسبت NCO/OH	> 1	$= 1$	< 1
فرایند تولید	پیش‌پلیمر و یک مرحله‌ای	پیش‌پلیمر	پیش‌پلیمر
فرایند پخت	انتقال مخلوط پیش‌پلیمر و زنجیرافزا به درون قالب	پخت پیش‌پلیمر با زنجیرافزا	دارای عوامل پخت

پلی‌یورتان‌های غلتک‌پذیر

اساس تولید پلی‌یورتان‌های غلتک‌پذیر مبتنی بر روش پیش‌پلیمر است. عمر نگه‌داری این دسته از پلی‌یورتان‌ها به‌طور چشمگیری بیشتر از سایر پلی‌یورتان‌هاست. علت این امر، کمتر بودن نسبت مواد اولیه مؤثر در واکنش از مقدار واحد ($NCO/OH > 1$) است که منجر به ایجاد زنجیرهای پلی‌یورتانی با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی می‌شود. به دلیل نبود گروه‌های ایزوسیاناتی و فعالیت کمتر گروه‌های هیدروکسیل برای انجام واکنش‌های جانبی، ذخیره و انجام فرایندهای بعدی روی این دسته از پلی‌یورتان‌ها امکان‌پذیر است. این دسته از الاستومرها، مانند لاستیک‌های صنعتی رایج، دارای عوامل پخت هستند. نوع عامل پخت آنها با توجه به گروه‌های موجود در زنجیر پلی‌یورتان مشخص می‌شود. خواص محصولات این دسته ضعیف‌تر از پلی‌یورتان‌های قابل ریخته‌گری است [۲۶].

پلی‌یورتان‌های گرمانرم

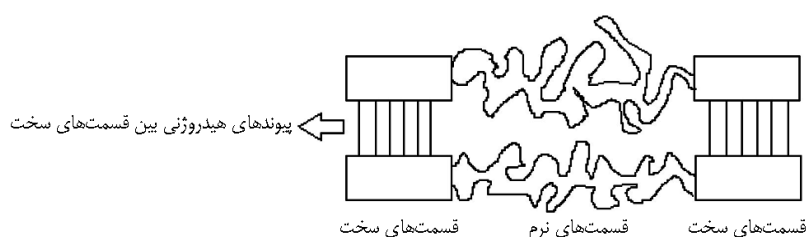
این پلیمرها دارای ساختار خطی و فاقد پیوند عرضی هستند و با نسبت $NCO/OH: 1$ فرمول‌بندی می‌شوند. این پلی‌یورتان‌ها افزون بر خاصیت گرمانرمی، خواص لاستیک‌ها را نیز دارا هستند. این نوع از پلی‌یورتان‌ها که از نوع پلیمرهای قابل ریخته‌گری متمایزاند، به دو دسته پلیمرهای کاملاً خطی و شبکه‌ای شده با پیوند عرضی کم تقسیم‌بندی می‌شوند [۲۵].

ارتباط کلی ساختار و خواص در پلی‌یورتان‌ها

ساختار پلی‌یورتان را می‌توان به شکل یک کوپلیمر قطعه‌ای در نظر گرفت که از قطعه‌های نرم و سخت تشکیل شده است [۲۷]. این پلیمرها به دلیل وجود گروه‌های عاملی متفاوت و ناسازگاری حاصل از آن، شکل‌شناسی دوفازی نشان می‌دهند. پیوندهای هیدروژنی ناشی از وجود گروه‌های یورتانی در قطعه‌های سخت، منجر به تشکیل قلمروهای نیمه‌بلوری می‌شود. نیروی وارد بر پلی‌یورتان‌ها به دلیل وجود قطعه‌های نرم و ماهیت بی‌نظم آنها (حالت بی‌شکل)، می‌تواند پیچ و تاب‌های موجود در زنجیر را گشوده و سبب کشیده شدن پلیمر در جهت آن نیرو شود (شکل ۳).

هر چه مقدار پخش قطعه‌های سخت در قطعه‌های نرم کمتر باشد، مقدار جدایی دو فاز و امکان ازدیاد طول پلیمر افزایش می‌یابد [۱۰، ۲۶].

مهم‌ترین عوامل مؤثر بر خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌یورتان‌ها شامل نسبت مواد اولیه و نسبت مولی ترکیبات دارای گروه‌های عاملی یکسان [۲۸]، نوع و ساختار ترکیب دی‌ایزوسیاناتی [۲۹]، جرم مولکولی، عاملیت و نوع پلی‌ال، ساختار پلی‌ال و نوع گروه‌های عاملی موجود در زنجیر آن [۲۶]، نوع زنجیرافزا، اثر ایجاد پیوند عرضی، روش فراورش و ترتیب افزودن اجزای سازنده [۲۵] هستند. در ادامه، به بررسی این عوامل پرداخته می‌شود.



شکل ۳- قسمت‌های سخت و نرم در شکل‌شناسی الاستومرهای پلی‌یورتان [۲۶].

اثر نسبت مواد اولیه

مقدار مواد اولیه که تحت عنوان نسبت NCO/OH شناخته می‌شود، از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر خواص پلی‌یورتان‌هاست. مقدار قطعه‌های سخت ساختار پلیمر در یک نسبت NCO/OH معین با افزایش تعداد گروه‌های ایزوسیاناتی افزایش می‌یابد. افزایش قطعه‌های سخت به‌طور مستقیم بر خواص گرمایی و مکانیکی پلیمر اثرگذار بوده و موجب بهبود این خواص می‌شود. اگرچه با افزایش گروه‌های یورتانی، سهم قطعه‌های نرم در کل پلیمر کاهش می‌یابد. اما، همواره مقدار بهینه‌ای از قطعه‌های سخت وجود دارد که به ازای آن مقدار، خاصیت ازدیاد طول پلیمر بهبود می‌یابد. در واقع گروه‌های یورتانی، نقش عوامل پخت را در لاستیک‌های خام ایفا می‌کنند. در یک نمونه لاستیک پخت نشده، نمونه افزون بر فقدان ازدیاد طول برگشت‌پذیر، جهندگی مناسبی نیز نشان نمی‌دهد [۲۵]. افزودن مقادیر معین و بهینه از یک عامل پخت، سبب ایجاد ساختار شبکه‌ای در نمونه لاستیکی می‌شود که به موجب آن، خواص مکانیکی، گرمایی و ازدیاد طول بهبود می‌یابد [۳۱].

اثر نسبت مولی ترکیبات دارای گروه‌های عاملی یکسان

مقدار ترکیبات دارای گروه‌های عاملی یکسان که با نسبت کلی

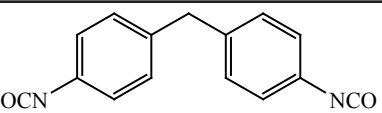
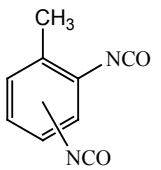
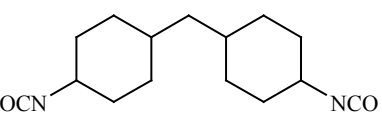
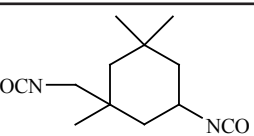
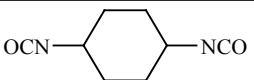
A_1/A_2 شناخته می‌شود به نسبت ترکیب‌های مشابه ایزوسیاناتی، هیدروکسیلی یا آمینی اشاره دارد. زنجیرافزاهای دی‌ال یا تری‌ال، دارای گروه‌های هیدروکسیلی بوده و مانند پلی‌ال‌ها در واکنش با ترکیبات ایزوسیاناتی، گروه‌های عاملی یورتان تولید می‌کنند. وزن مولکولی کمتر زنجیرافزا نسبت به پلی‌ال موجب بهبود خواص مکانیکی و گرمایی پلی‌یورتان می‌شود. از این رو، ترکیب زنجیرافزا، علاوه بر افزایش وزن مولکولی زنجیرهای پلیمر و بهبود خواص مکانیکی، موجب تولید قطعه‌های سخت و افزایش جدایش فازی نیز می‌شود [۳۲].

نوع و ساختار ترکیب حاوی گروه‌های عاملی ایزوسیانات

تحقیقات نشان داده است، دی‌ایزوسیانات‌های متقارن و با ساختار حلقوی و آروماتیک نسبت به دی‌ایزوسیانات‌های نامتقارن و با ساختار خطی، مقادیر کرنش کمتر و تنش بیشتری نشان می‌دهند [۲۸].

علت این امر را می‌توان به برهم‌کنش‌های درون مولکولی قوی‌تر قطعه‌های سخت با قطعه‌های سخت نسبت داد. از سوی دیگر، دی‌ایزوسیانات‌های با ساختار نامتقارن، مانند تولوئن‌دی‌ایزوسیانات (TDI) و ایزوفورون‌دی‌ایزوسیانات (IPDI)، الاستومرهایی با مدول و

جدول ۴- مهم‌ترین ترکیبات دی‌ایزوسیاناتی استفاده شده در محمل‌های پلی‌یورتانی.

ترکیب	اختصار	ساختار شیمیایی
هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات	HDI	<chem>OCN(CH2)6NCO</chem>
دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات	MDI	
تولوئن دی‌ایزوسیانات	TDI	
متیلن دی‌سیکلو هگزیل دی‌ایزوسیانات	H12MDI	
ایزوفورون دی‌ایزوسیانات	IPDI	
سیکلو هگزیل دی‌ایزوسیانات	CHDI	

عرضی تمایل یافته و مقدار ازدیاد طول به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. برای تهیه پلی‌یورتان‌های با ساختار خطی و فاقد اتصالات عرضی، از مونومرهای دو عاملی استفاده می‌شود [۲۶].

وزن مولکولی پلی‌ال، عامل دیگری است که به‌طور مستقیم بر خواص فیزیکی و الاستومری اثر می‌گذارد. با افزایش جرم مولکولی پلی‌ال، سهم قطعه‌های نرم در ریزساختار افزایش می‌یابد. نتیجه این کار، جدایش بهتر قطعه‌های سخت و نرم و افزایش مقدار ازدیاد طول زنجیرهای پلیمری است [۲۵].

ساختار پلی‌ال

تعداد اتم‌های کربن واحد تکراری زنجیر پلی‌ال اثر جالبی بر نوع محصول پلی‌یورتانی دارد. پلی‌ال‌های پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG)، پلی‌پروپیلن‌گلیکول (PPG) و پلی‌تترامیلن‌گلیکول (PTMG) که ساختار شیمیایی آنها در شکل ۴ نشان داده شده است، همگی از خانواده پلی‌اترها هستند. تنها تفاوت پلی‌ال‌های یاد شده، مقدار اتم‌های کربن واحد تکراری زنجیر پلیمری است. در حالی که پلی‌ال PEG برای تهیه اسفنج‌های پلی‌یورتانی استفاده می‌شود، مهم‌ترین کاربرد پلی‌ال PTMG در تهیه پلی‌یورتان‌های الاستومری است. از سوی دیگر، با افزایش تعداد اتم‌های کربن واحد تکراری زنجیر پلی‌ال، مقدار مشارکت قطعه‌های نرم برای ایجاد پیوند هیدروژنی با قطعه‌های سخت کاهش می‌یابد که نتیجه آن، بهبود خواص الاستومری نمونه پلی‌یورتانی است [۲۸].

اثر نوع زنجیر افزا

زنجیرافزاهای دی‌آمینی به دلیل فعالیت بیشتر و ایجاد خواص نهایی بهتر، از نوع دی‌الی متمایزاند. گروه‌های اوره‌ای حاصل از واکنش دی‌آمین‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها، به دلیل قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر نسبت به گروه‌های یورتانی، اثر بیشتری بر بهبود خواص نهایی پلیمر دارند. دی‌آمین‌ها معمولاً زمانی که دی‌ایزوسیانات مصرفی نامتقارن باشد (مانند TDI و IPDI)، به کار گرفته می‌شوند. در این شرایط، پیوندهای قوی هیدروژنی بر بی‌نظمی زنجیر پلیمری غلبه می‌کند و خواص مطلوب‌تری

جدول ۵- خواص پلی‌یورتان‌های پر شده برپایه HTPB و دی‌ایزوسیانات‌های مختلف [۳۳].

ویژگی	TDI	MDI	H12MDI	IPDI
استحکام کششی (kg/cm ²)	۱۵/۳	۱۶/۳	۱۴/۵	۱۴/۶
ازدیاد طول (%)	۱۲۳/۰	۱۰۰/۵	۷۴/۳	۱۵۳/۰
سختی	۶۲/۰	۷۰/۰	۶۸/۰	۵۴/۷
دمای شروع تجزیه (°C)	۲۴۳	۲۶۰	۲۲۰	۲۲۰

سختی کمتر و ازدیاد طول بیشتر تولید می‌کنند [۲۵]. مهم‌ترین دی‌ایزوسیانات‌های مصرفی در محمل‌های پلی‌یورتانی در جدول ۴ فهرست شده است [۲].

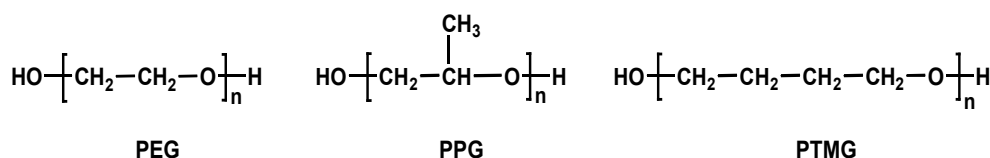
Gupta و همکاران طی بررسی خواص پلی‌یورتان‌های پر شده با پرکننده‌های معدنی و برپایه پلی‌بوتادی‌ان و دی‌ایزوسیانات‌های مختلف پی بردند، ترکیب MDI منجر به بیشترین سختی و استحکام کششی می‌شود. خلاصه‌ای از نتایج پژوهش‌های آنها در جدول ۵ آمده است [۳۳].

جرم مولکولی و عاملیت پلی‌ال

پلی‌ال‌ها به عنوان قطعه‌های نرم پلی‌یورتان، بر خواص الاستومری در دمای کم، اثرگذارند. پلی‌اترها و پلی‌استرها، متداول‌ترین پلی‌ال‌های مصرفی در صنعت تهیه پلی‌یورتان‌ها هستند. انتخاب پلی‌ال در یک نمونه پلی‌یورتان به نوع، کاربرد و خواص فیزیکی- مکانیکی پلیمر نهایی بستگی دارد.

پلی‌اترها در مقایسه با پلی‌استرها به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) کمتر، خواص الاستومری بهتری نشان می‌دهند. افزون بر این، پلی‌یورتان‌های بر پایه پلی‌اتر به دلیل مقاومت بیشتر گروه‌های اتری در برابر آبکافت، خواص پایداری بهتری نسبت به پلی‌یورتان‌های برپایه پلی‌استر نشان می‌دهند [۱۱].

عاملیت پلی‌ال، مورد دیگری است که آثار مهمی بر خواص الاستومر پلی‌یورتانی دارد. هرگاه یکی از مونومرهای مصرفی دارای عاملیت بیش از ۲ (>۲) باشد، زنجیر پلیمر به ایجاد اتصالات



شکل ۴- ساختار شیمیایی سه پلی‌اتر پر مصرف [۲۵].

مقدار جدایی فاز و تضعیف خواص الاستومری است [۲۵].

نتیجه گیری

انبارش و کار کردن با مواد پرنرزی به دلیل حساسیت زیاد نسبت به برخی محرک‌های محیطی همواره چالشی مهم در صنایع نظامی بوده است. در سال‌های اخیر محمل‌های پلیمری، به دلیل کاربردهای گسترده آنها در کاهش حساسیت مواد پرنرزی به واکنش‌های آغازگری و بهبود خواص مکانیکی این مواد به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. از میان محمل‌های پلیمری استفاده شده در مواد پرنرزی، پلی‌یورتان‌ها به دلیل ماهیت دوفازی در ریزساختار، وجود گروه‌های قطبی یورتان، خواص مکانیکی عالی، پخت آسان و کاربری مناسب از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند. این مواد، به عنوان مهم‌ترین و پرکاربردترین محمل پلیمری در مواد پرنرزی شناخته می‌شوند. محمل‌های پلی‌یورتانی جایگزین برخی از ترکیبات مواد پرنرزی شده و سبب کاهش حساسیت این مواد به محرک‌های محیطی و تسهیل انبارداری آنها می‌شوند. نوع مواد اولیه، نسبت مولی گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل، عاملیت مواد استفاده شده در فرمول‌بندی محمل پلی‌یورتانی، روش تولید و نوع فرایند از جمله مهم‌ترین عواملی هستند که به طور قابل توجهی بر ویژگی‌های نهایی محمل پلی‌یورتانی و ترکیب نهایی آنها با مواد پرنرزی اثر می‌گذارند.

مراجع

1. Wulfman D.S., Environmentally Neutral Reformulation of Military Explosives and Propellants, *US Pat. 5,445,690*, 1995.
2. *High Energy Materials, Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Agrawal J.P. (Ed.), Wiley-VCH Verlag, KGaA, 2010.
3. Badgujar D.M. Talawar M.B. Asthana S.N., and Mahulikar P.P., Advances in Science and Technology of Modern Energetic Materials: An Overview, *J. Hazard. Mater.*, **151**, 289-305, 2008.
4. Akhavan J. and Burke T.C., Polymer Binder for High Performance Explosives, Propellants, *Explos. Pyrotech.*, **17**, 271-274, 1992.
5. Steinhäuser G. and Klapotke T.M., Green Pyrotechnics: A

از پلیمر نهایی حاصل می‌شود [۲۲]. دی‌آمین‌ها فعالیت شیمیایی بسیار زیادی دارند و شرایط واکنش برای جلوگیری از ژل شدن پلی‌یورتان باید کنترل شود. در حالت کلی، مقدار ازدیاد طول زنجیرافزاهای دی‌الی، به دلیل مشارکت کمتر در ایجاد حوزه‌های بلوری با قطعه‌های سخت نسبت به ترکیبات دی‌آمینی مشابه بیشتر است [۳۲].

اثر ایجاد پیوند عرضی

پیوند عرضی معمولاً به دلیل استفاده از مونومرهای چندعاملی یا مقادیر اضافه بر استوکیومتری مونومرهای دی‌ایزوسیاناتی حاصل می‌شود. افزایش مقدار پیوند عرضی، موجب افزایش سختی، مدول، دمای انتقال شیشه‌ای و کاهش مقدار ازدیاد طول می‌شود. در الاستومرهای پلی‌یورتانی برپایه پلی‌استر، افزایش پیوند عرضی با کاهش مقدار پیوندهای هیدروژنی و تضعیف خواص مکانیکی پلیمر نهایی همراه است [۲۵].

ترتیب افزودن اجزای فرمول‌بندی نمونه پلی‌یورتان

ترتیب افزودن مواد اولیه بر خواص نهایی نمونه پلی‌یورتان مؤثر است. پلی‌یورتان حاصل از افزایش کنترل شده مواد اولیه، دارای جدایش فازی مطلوب و خواص مکانیکی برجسته است. اگر ترکیب دی‌ایزوسیاناتی، یکباره به مخلوط واکنش اضافه شود، تعداد بیشتری از زنجیرهای پلی‌ال درگیر واکنش با مونومرهای دی‌ایزوسیاناتی می‌شوند. نتیجه این کار، کاهش وزن مولکولی و

- Chemists' Challenge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3330-3347, 2008.
6. Polyurethane Binder Systems for Polymer Bonded Explosives, Weapons Systems Division, DSTO Defence Science and Technology Organization, DSTO-GD-0492, 2006.
7. *Solid Rocket Propulsion Technology*, Davenas A. (Ed.), Pergamon, Oxford, 1993.
8. Sekkar V. and Krishnamurthy V.N., Mechanical and Swelling Properties of Copolyurethanes Based on Hydroxy-Terminated Polybutadiene and its Hydrogenated Analog, *Propellants, Explos. Pyrotech.*, **22**, 289-295, 1997.
9. Vadhe P.P., Pawar R.B., Sinha R.K., Asthana S.N., and Rao

- A.S., Cast Aluminized Explosives, *Combust. Explo. Shock*, **44**, 461-477, 2008.
10. Daemi H., Barikani M., and Barmar M., Compatible Compositions Based on Aqueous Polyurethane Dispersions and Sodium Alginate, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 490-496, 2013.
11. Radwan M.A., Explosive Characteristics of Aluminized Plastic Bonded Explosives Based on Octogen and Polyurethane Binder, *32nd International Annually Conference ICT*, 4401-4409, 2001.
12. Huang C.C., Hwu W.H., Cheng C.S., Shyy I.N., and Yang K.K., Study on Thermal Decomposition of Composite Propellants Containing PCP Polymer or PCP-HTPB Copolymer as a Binder, *Propellant. Explos. Pyrotech.*, **20**, 36-40, 1995.
13. Zia K.M., Barikani M., Bhatti I., Zuber M., and Bhatti H.N., Synthesis and Thermomechanical Characterization of Polyurethane Elastomers Extended with α,ω -alkane diols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1840-1849, 2008.
14. Daemi H. and Barikani. M., Future Progresses of Polyacetylene Based Conductive Polyurethanes, *Iran. Chem. Eng. J.*, In Press.
15. Chen T.K., Shieh T.S., and Chui J.Y., Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment Based on 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-butanediol and the Calculation of Microdomain Composition, *Macromolecules*, **30**, 5068-5074, 1997.
16. Zia K.M., Barikani M., Zuber M., Bhatti I.A., and Sheikh M.A., Molecular Engineering of Chitin Based Polyurethane Elastomers, *Carbohydr. Polym.*, **74**, 149-158, 2008.
17. Castanga A.M., Fragiadakis D., Lee H., Choi C., and Runt J., The Role of Hard Segment Content on the Molecular Dynamics of Poly(tetramethylene oxide)-based Polyurethane Copolymers, *Macromolecules*, **44**, 7831-7836, 2011.
18. Florian P., Jena K.K., Allauddin S., Laroche C., Petit E., Wadouachi A., and Michaud P., Extraction and Characterization of an Alginate from the Brown Seaweed *Sargassum turbinarioides* Grunow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 4517-4527, 2010.
19. Daemi H., Barikani M., and Barmar M., Highly Stretchable Nanoalginate Based Polyurethane Elastomers, *Carbohydr. Polym.*, **95**, 630-636, 2013.
20. Waletzko R.S., Korley L.T.J., Pate B.D., Thomas E.L., and Hammond P.T., Role of Increased Crystallinity in Deformation-induced Structure of Segmented Thermoplastic Polyurethane Elastomers with PEO and PEO-PPO-PEO Soft Segments and HDI Hard Segments, *Macromolecules*, **42**, 2041-2053, 2009.
21. Muthiah R., John B., and Somasundaram U.I., Room Temperature Cured Polyurea-urethane Propellant with Unique Mechanical Properties, *Propellant. Explos. Pyrotech.*, **8**, 203-205, 1983.
22. Min B.S., Characterization of the Plasticized GAP/PEG and GAP/PCL Block Copolyurethane Binder Matrices and Its Propellants, *Propellants, Explos. Pyrotech.*, **33**, 131-138, 2008.
23. Kçnig A. and Kroke E., Synthesis of Carbon-rich Hybrid Foam from GAP-modified Polyurethane, *Propellant. Explos. Pyrotech.*, **33**, 373-380, 2008.
24. You J.S. and Noh S.T., Rheological and Thermal Properties of Glycidyl Azide Polyol-based Energetic Thermoplastic Polyurethane Elastomers, *Polym. Int.*, **62**, 158-164, 2013.
25. مهدی باریکانی، پلی یورتان: شیمی، خواص، کاربرد و زمانبندی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ۵۴-۲۸، ۱۳۸۵.
26. Daemi H., Barikani M., and Barmar M., *Preparation and Characterization of Alginate Based Polyurethane Elastomers*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, September 2012.
27. Lu Y. and Larock R.C., Soybean-oil-based Waterborne Polyurethane Dispersions: Effects of Polyol Functionality and Hard Segment Content on Properties, *Biomacromolecules*, **9**, 3332-3340, 2008.
28. Huang S.L. and Lai J.Y., Structure-tensile Properties of Polyurethanes, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1563-1567, 1997.
29. Desai S., Thakore I.M., Sarawade B.D., and Devi S., Effect of Polyols and Diisocyanates on Thermo-mechanical and Morphological Properties of Polyurethanes, *Eur. Polym. J.*, **36**, 711-720, 2000.
30. Daemi H. and Dehnavi M.A, Formulation and Characterization of a PBX Based on Polyurethane Binders, *10th International Seminar on Polymer Science and Technology*, October 2012.
31. Moon S.Y., Park Y.D., Kim C.J., Chan H.W., and Lee Y.S., Effect of Chain Extenders on Polyurethanes Containing both Poly(butylene succinate) and Poly(ethylene glycol) as Soft Segments, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **24**, 1361-1364, 2003.
32. Gupta D.C., Deo S.S., Wast D.V., Raomre S.S., and Gholap D.H., HTPB-based Polyurethanes for Inhibition of Composite Propellants, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1151-1155, 1995.