

Investigation on Neutral Polymeric Bonding Agents in Solid Propellant Composites and Plastic Bonded Explosives

Mohammad Hossein Kavooosi Ghazloo and Abbas Kebritchi
Chemical Engineering Group (Moosem Science and Technology Center),
Faculty of Engineering, Imam Hossein Comprehensive University, Tehran, Iran

Received: 9 April 2017, Accepted: 14 August 2017

Abstract

Bonding agent is one of the important additives in composite solid propellants (CSPs) and plastic bonded explosives (PBXs) that plays critical role in improving the mechanical properties. Bonding agents are usually organic small molecules which are added to CSPs and PBXs formulations with neutral polymeric binders at low contents. Nevertheless, for CSPs and PBXs formulations with energetic polymeric binders, conventional small molecule bonding agents isn't usefull. Neutral polymeric bonding agents (NPBAs) are a novel family of bonding agents, which are vital in formulations containing polar fillers dispersed in polar binders. In this study, by necessity synthesis, the molecular design, and probable mechanisms of interactions and most important reported results of NPBAs are presented. The studies showed that the use of NPBAs in CSPs and PBXs formulations, with much smaller amount than that of monomeric bonding agents in conventional formulations, has significant effect on improving the mechanical properties. The effectiveness of NPBAs in modifying the mechanical properties of composite solid propellants was comparable or even better than the effect of solid particles pre-coating.

Key Words

composite solid propellant,
plastic bonded explosive,
neutral polymeric bonding agent,
mechanical properties,
polar polymeric binder

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.kebritchi@ippi.ac.ir

بررسی عوامل پیوندی پلیمری خنثی در پیشراندهای جامد کامپوزیتی و مواد منفجره پلاستیکی

محمدحسین کاوسی قاضلو، عباس کبریتی*

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

دریافت: ۱۳۹۶/۱/۲۰، پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۲۳

از افزودنی‌های مهم پیشراندهای جامد کامپوزیتی (CSPs) و مواد منفجره پلاستیکی (PBXs)، عامل پیوندی است که نقش بسیار مهمی در تقویت خواص مکانیکی این ترکیبات دارد. عوامل پیوندی معمولاً ترکیبات آلی کوچک مولکول هستند که با مقادیر بسیار کم در فرمول بندی پیشراندهای جامد کامپوزیتی و مواد منفجره پلاستیکی افزوده می‌شوند. اما، برای فرمول بندی پیشراندهای جامد کامپوزیتی و مواد منفجره پلاستیکی با پیونده پلیمری خنثی، عوامل پیوندی رایج کوچک مولکول جوابگو نیستند. عوامل پیوندی پلیمری خنثی (NPBAs)، دسته نوینی از عوامل پیوندی هستند که کاربرد آن‌ها در فرمول بندی‌های متشکل از پیونده و پرکننده‌های قطبی است. در این پژوهش، ضرورت سنتز، به‌کارگیری عوامل پیوندی پلیمری خنثی، طراحی مولکولی، سازوکار احتمالی برهم‌کنش آن‌ها و نتایج پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، ارائه شده است. مطالعات نشان داده است، به‌کارگیری NPBA در فرمول بندی‌های با مشخصات بیان شده، با مقادیر به‌مراتب کمتر از مقدار عوامل پیوندی کوچک مولکول در فرمول بندی‌های متداول، اثر اصلاحی درخور توجهی بر خواص مکانیکی دارد. مقدار اثر بخشی عوامل پلیمری خنثی (افزودن در حین تهیه فرمول بندی) در اصلاح خواص مکانیکی پیشراندهای جامد کامپوزیتی، با اثر پیش‌پوشش‌دهی ذرات جامد (که پیش از فرایند تهیه فرمول بندی انجام می‌شود) قابل مقایسه و حتی بهتر نیز بوده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال هشتم، شماره ۱

صفحه ۳۰-۱۷، ۱۳۹۷

ISSN: 2252-0449

چکیده



محمدحسین کاوسی
قاضلو



عباس کبریتی‌چی

واژگان کلیدی

پیشرانده جامد کامپوزیتی،
مواد منفجره پلاستیکی،
عامل پیوندی پلیمری خنثی،
خواص مکانیکی،
پیونده پلیمری قطبی

پیشراشه‌های جامد کامپوزیتی (CSPs)، دسته‌ای از مواد پراثری ناهمگن هستند که متشکل از سوخت فلزی، اکسنده، پیونده پلیمری و سایر اجزا بوده و کاربردهای گسترده‌ای در صنایع شیمیایی، مهندسی شیمی و پیش‌ران‌ها دارند. از اجزای مهم این پیشراشه‌ها، ماتریس اتصال‌دهنده است که به‌عنوان شبکه برهم‌کنش، خواص مکانیکی پیشراشه‌ها را اطمینان‌بخش می‌سازد. ماتریس اتصال‌دهنده خوب، می‌تواند تمامیت هندسی اجزای پیشراشه را حتی هنگام به‌کارگیری در شرایط دما و فشار بسیار زیاد، حفظ کند. عملکرد ضعیف ماتریس اتصال‌دهنده، به‌عنوان مثال گسست پیوند با پرکننده‌های جامد، تا حد زیادی به کارایی پیشراشه‌ها لطمه وارد می‌کند [۱]. چسبندگی خوب ذرات جامد و ماتریس پیوسته پیونده، برای دست‌یابی به خواص مکانیکی مطلوبی مانند استحکام کششی، مدول کشسانی و ازدیاد طول کافی در پیشراشه کامپوزیتی پخت شده، امری حیاتی است [۲].

به‌منظور اصلاح قابلیت اتصال و چسبندگی مناسب و مؤثر در پیشراشه‌های جامد کامپوزیتی، یک عامل پیوندی در طول فرایند تهیه به مخلوط افزوده می‌شود. این ماده، عاملی است که به سطح ذرات جامد، جذب شده و در هنگام پخت و از راه واکنش با عامل پخت، ذرات جامد را به شبکه ماتریس لاستیکی متصل می‌کند [۱، ۲]. از سال ۱۹۶۰ تا به حال، گستره‌ای از عوامل پیوندی نظیر آزیریدین، آلکانوآمین، پلی‌آمین و مشتقات آن‌ها برای پیشراشه‌های برپایه پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) تولید شده‌اند [۱]. اما امروزه عوامل پیوندی مناسب بسیار کمی برای استفاده در پیشراشه‌های جامد کامپوزیتی حاوی مواد پرکننده نیتراآمین و سامانه‌های پیونده پراثری در دسترس است. مفیدترین و عمومی‌ترین روش برای اصلاح چسبندگی پرکننده-ماتریس در پیشراشه‌های نیتراآمین با سامانه پیونده پراثری، استفاده از عوامل پیوندی پلیمری خنثی (NPBAs) است که Kim در اواخر سال ۱۹۸۰ معرفی کرده است [۲]. این عوامل پلیمری، دارای پیکره آلیفاتیک در زنجیر خود هستند که شاخه‌های با طول متغیر و غنی از گروه هیدروکسیل به آن متصل‌اند. این عوامل تمایل شدیدی به پرکننده‌های قطبی نشان می‌دهند. از سوی دیگر، شاخه‌های جانبی غنی از گروه هیدروکسیل، با ماتریس پیونده برهم‌کنش داده و استحکام پیوند بین سطحی را ارتقا می‌دهند [۱].

واردکردن عامل پیوندی درشت‌مولکول، می‌تواند شرایطی را فراهم سازد که جذب سطحی مطلوبی روی سطح نیتراآمین اتفاق بیفتد و به‌طور هم‌زمان، مقدار انحلال‌پذیری آن در ماتریس

قطبی، باید به‌قدری باشد که فراورش، امکان‌پذیر شود. از سوی دیگر، عامل پیوندی طی پخت، باید به‌طور کامل در سامانه پیونده حل شود. عاملیت‌های هیدروکسیل آویزان واکنش‌پذیر، از راه کopolymer شدن ملحق می‌شوند. فرض بر این است که این عاملیت‌ها، هم برای ایجاد اتصالات عرضی و هم اتصال به پیونده با عامل پخت ایزوسیاناتی واکنش می‌دهند که برای ایفای نقش آن‌ها، بسیار مهم است [۲]. در منابع موجود، پژوهش‌های Kim، سرآغاز پژوهش در زمینه این دسته از عوامل پیوندی است. وی در گزارش خود در سال ۱۹۹۰، کopolymer آکریلونیتریل، متیل آکریلات و هیدروکسی‌اتیل آکریلات را تولید کرده و به‌عنوان NPBA مناسب در فرمول‌بندی‌های حاوی پرکننده‌های نیتراآمین بارگذاری شده در پیونده قطبی، به‌کار برده است. استحکام پیشراشه جامد کامپوزیتی تهیه شده توسط این پژوهشگر، به NPBA متناسب به‌کار رفته در آن نسبت داده شده است [۳]. در پژوهش دیگر در سال ۱۹۹۲، Kim و همکاران کopolymerهای خنثای آکریلونیتریل سنتز شده را در فرمول‌بندی‌های با مشخصات بیان شده، استفاده کرده‌اند [۴].

در پژوهش Hong و همکاران در سال ۱۹۹۶، اثر کopolymer متشکل از آکریلونیتریل و ۲-هیدروکسی‌اتیل آکریلات با کopolymer آکریلونیتریل، ۲-هیدروکسی‌اتیل آکریلات و متیل آکریلات، به‌عنوان NPBA در تقویت استحکام کششی پیشراشه، مقایسه شده است [۵]. در پژوهشی دیگر از Kim در سال ۱۹۹۹، NPBA در ترکیب یک ماده منفجره پلاستیکی (plastic bonded explosive, PBX) استفاده شده است [۶]. Landsem و همکاران در سال ۲۰۱۰، کopolymer از آکریلونیتریل، متیل آکریلات و ۲-هیدروکسیل آکریلات را به‌عنوان NPBA در ترکیب پیشراشه جامد کامپوزیتی بدون دود استفاده کرده‌اند [۷]. در پژوهش دیگری Landsem و همکاران در سال ۲۰۱۲، NPBA بر پایه آکریلونیتریل و متیل آکریلات و NPBA دیگر اصلاح شده بر پایه ۲-متوکسی‌اتیل آکریلات (Ome) سنتز و در پیشراشه‌های جامد کامپوزیتی بدون دود استفاده شده است [۲]. عامل پیوندی اصلاح شده، کopolymer از آکریلونیتریل، متیل آکریلات و ۲-متوکسی‌اتیل آکریلات بوده است [۸]. در پژوهش Min و همکاران در سال ۲۰۱۴، ترپلیمری از آکریلونیتریل، هیدروکسیل آکریلات و آکرلیک اسید به‌عنوان NPBA، برای افزایش استحکام پیوند میان پیونده پلیمری و اکسنده‌ها، در فرمول‌بندی‌های بر پایه گلیسیدیل آیدپلیمر (GAP)، استفاده شده است [۹].

ویژگی‌های مولکولی عوامل پیوندی پلیمری خنثی

مسئله عمده در به‌دست آوردن عامل پیوندی خنثی و مؤثر برای

مواد کامپوزیتی دارای ذرات جامد قطبی نظیر سیکلوترامتیلن ترانیترامین (HMX) در ماتریس پیونده قطبی، تنظیم تمایل نسبی (relative affinity, RA) عامل پیوندی است که به شکل معادله (۱) تعریف می‌شود [۴]:

$$RA = \frac{\text{مقدار عامل پیوندی جذب شده روی سطح جامد (g/cm}^2\text{)}}{\text{غلظت عامل پیوندی در پیش مخلوط (g/cm}^3\text{)}} \quad (1)$$

هنگامی که ذرات جامد نیترامین، در پیش مخلوط (submix) پخش می‌شوند، مولکول‌های مختلف موجود در پیش مخلوط به طور رقابتی به سطح ذرات جامد جذب می‌شوند. پیش مخلوط، مخلوطی است که شامل پیش‌پلیمر، نرم‌کننده و عامل پیوندی است. برای موثر بودن عامل پیوندی، مقدار RA عامل پیوندی باید بسیار بیشتر از پیش‌پلیمر یا نرم‌کننده باشد. با این حال، در صورتی که قطبیت پیش مخلوط‌ها نزدیک به قطبیت ذرات جامد باشد، ایجاد این تمایل دشوار است. نرم‌کننده‌های قطبی، نه تنها با عامل پیوندی برای جذب در سطوح ذرات جامد رقابت می‌کنند، بلکه تا حد زیادی عامل پیوندی را حل می‌کنند. در برخی موارد، این نرم‌کننده‌های قطبی حتی به عنوان حل‌کننده جزئی ذرات HMX نیز شناخته شده‌اند. از این رو، باید قاعده‌ای به کار برد که پارامترهای دیگری استفاده شود که آن پارامترها فقط مقدار RA عامل پیوندی را افزایش داده و RA نرم‌کننده و پیش‌پلیمر را تغییر ندهند. مولکول‌های اسیدی یا بازی خاص تمایل دارند تا به آسانی متحمل جذب سطحی شوند. ولی چنین مولکول‌هایی، معمولاً برای پخت یا طول عمر پیونده حاوی گروه‌های نیتراتو، نیترو یا آزیدو مضر هستند. به عنوان مثال، افزودن مقدار کمی از یک آمین آروماتیک با قلیایت کم، می‌تواند موجب خوداشتعالی پیش‌رشته‌های پرانرژی نیتروگلیسرین (NG) در طول انبارداری در دمای ۵۰°C شود. طبق مطالعات انجام شده، اگر در این مواد کامپوزیتی، بزرگ مولکول‌های معینی به عنوان عوامل پیوندی استفاده شوند، می‌توانند نسبت به عوامل پیوندی کوچک مولکول، مزایای زیر را داشته باشند [۴]:

- ۱- بزرگ مولکول‌ها سطح فعال بیشتری نسبت به مولکول‌های کوچک ارائه می‌کنند.
- ۲- نقاط جذب سطحی (قطعات ریشه‌ای، train segments) بیشتری به‌ازای هر مولکول می‌تواند در امتداد زنجیر پلیمری ایجاد شود. بنابراین، انرژی بین سطحی به‌ازای هر مولکول در سطح مشترک، افزایش درخور توجهی می‌یابد.
- ۳- تغییرات آنتروپی برای اختلاط درونی زنجیرهای پلیمری با پیش مخلوط (حلال)، به طور قابل توجهی کمتر از مولکول‌های

کوچک است.

۴- در اصلاح مشخصه‌های انحلال‌پذیری بزرگ مولکول‌ها در پیش مخلوط، انعطاف‌پذیری بیشتری وجود دارد و هر دو تغییرات آنتالپی و آنتروپی را می‌توان با زنجیرهای پلیمری طولانی، کنترل کرد. براساس مطالعات و گزارش‌های علمی، معیار توسعه عامل پیوندی برای مواد کامپوزیتی که ذرات جامد قطبی در پیونده‌های قطبی حاوی گروه‌های نیتراتو یا نیترو یا هر دو، پراکنده شده‌اند (برای مثال، پیش‌رشته جامد کامپوزیتی پرانرژی که در آن یک پیش مخلوط قطبی، شامل یک پیش‌پلیمر خاتمه‌یافته با گروه OH و یک نرم‌کننده قطبی و سایر اجزای مناسب است)، عبارت‌اند از:

۱- خنثی و پلیمری باشد، طوری که عامل پیوندی پلیمری خنثی عاری از گروه‌های آمین و اسیدی بوده [۳،۴] و جرم مولکولی متوسط آن در محدوده بین ۵۰۰۰۰۰-۳۰۰۰۰ g/mol (ترجیحاً بین ۱۰۰۰۰۰-۵۰۰۰۰ g/mol) باشد [۳].

۲- NPBA، حاوی چند گروه هیدروکسیل به‌ازای هر مولکول باشد، طوری که به منظور اتصال عرضی با ایزوسیانات برای ایجاد پوسته‌های سخت و سفت در اطراف ذرات جامد پرکننده کافی بوده و افزون بر این تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل باقی بماند تا با پیونده، پیوند اولیه برقرار کند [۳،۴].

۳- NPBA، تمایل زیادی به ذرات جامد داشته باشد [۳،۴].

۴- NPBA، در دمای بیش از دمای فراورشی که در گستره حدود ۷۱-۲۷°C (ترجیحاً ۶۰-۳۲°C) است، به طور یکنواخت در پیش مخلوط توزیع شود، به گونه‌ای که یک تک‌فاز تشکیل دهد [۳].

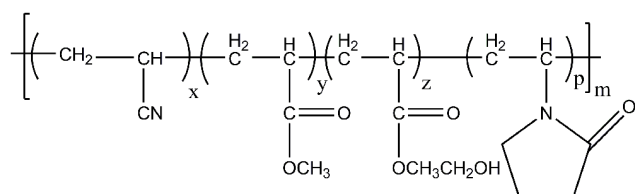
۵- NPBA، در دمای فراورشی، متحمل جدایی فاز شود [۳].

۶- به منظور دستیابی به جذب سطحی بیشتر، ساختار پلیمر باید طوری طراحی شود که پیش مخلوط، نزدیک به حلال θ باشد [۴]. در صورتی که NPBA را بتوان پیش از افزودن ذرات جامد، به طور یکنواخت در پیش مخلوط پخش کرد، NPBA با وزن مولکولی زیاد ترجیح داده می‌شود. به طور اجمالی می‌توان گفت، NPBA مؤثر باید طوری باشد که در دمایی بیش از دمای اختلاط دوغاب، در پیش مخلوط حل شود. ولی با کاهش دما به دمای اختلاط دوغاب، پس از توزیع ذرات جامد در پیش مخلوط، متحمل جدایی فاز شود. متناسب با معیارهای یادشده، بزرگ مولکول‌های زیادی را می‌توان سنتز کرد. مثال‌هایی در این باره پلیمرهای حاوی یک یا چند گروه عاملی از قبیل نیترو، نیتراتو، سیانو، سولفون، آمید، سولفونامید، آمیدهای استخلاف‌دار همچون آمیدهای سیانو اتیل‌دار شده و گروه‌های نمک آمونیوم هستند [۴].

بسیار کوتاه (شکل ۱-ب)، دارد. این زنجیرهای بسیار کوتاه درون انبوه‌ها در مقایسه با زنجیرهای منظم PEG دی‌ال، کشسان نیستند. در واقع، زنجیرهای کوتاه درون انبوه‌ها ممکن است نقشی به‌عنوان نقاط درشت-اتصال‌عرضی منفرد دارای عاملیت‌های زیاد داشته باشند. با وجود تشکیل این نقاط، در نهایت ثابت شده است، سازوکار تقویت اتصال پرکننده به ماتریس پیونده، از راه آثار بین سطحی انجام می‌شود و به دلیل افزایش کلی تراکم اتصالات عرضی پیونده نیست [۱۰].

برای نمونه در پژوهشی با بررسی برهم‌کنش NPBA دارای واحدهای N-وینیل‌پیرولیدین با اکسند‌های آمونیوم پرکلرات و کتو-RDX یا ۲-اکسو-۵،۳،۱-تری‌نیترو-۵،۳،۱-تری‌آزاسیکلوهگزان (K6) با استفاده از طیف‌سنجی پرتو X فوتوالکترون (XPS) و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مشخص شده است، NPBA لایه‌ای از فیلم بر سطح اکسند‌ها تشکیل می‌دهد. طیف FTIR به همراه نتایج XPS نشان می‌دهد، افزون بر جاذبه‌های وان‌دروالسی، پیوند هیدروژنی نقش بسیار مهمی در برهم‌کنش‌های NPBA و اکسند‌ها دارد. در مثال‌های AP+NPBA و K6+NPBA، شواهد ارائه شده طیف FTIR نشان می‌دهند، پیوند هیدروژنی بین مولکولی میان یون NH⁺ از AP و کربونیل و هیدروژن از K6، با NPBA ایجاد می‌شود. داده‌های XPS حاصل از AP+NPBA و K6+NPBA، شواهدی را مبنی بر پیوند هیدروژنی میان یون پرکلرات AP و گروه نیترو K6، با NPBA ارائه کرده‌اند که جذب سطحی اکسند و NPBA را تقویت می‌کند. در شکل‌های ۲ تا ۴ به ترتیب ساختار NPBA استفاده شده برهم‌کنش فرضی میان AP و NPBA و پیوند هیدروژنی فرضی میان K6 و NPBA، نشان داده شده است [۱۲].

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، مولکول‌های آمونیوم پرکلرات و واحدهای موجود روی مولکول NPBA، پیوند هیدروژنی برقرار کرده‌اند. بر این اساس، این برهم‌کنش‌ها سبب جذب سطحی NPBA روی ذرات آمونیوم پرکلرات می‌شود. در شکل ۴ نیز پیوند هیدروژنی فرضی میان مولکول‌های K6 با هر یک از واحدهای NPBA، به‌طور جداگانه نشان داده شده

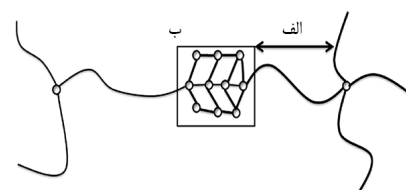
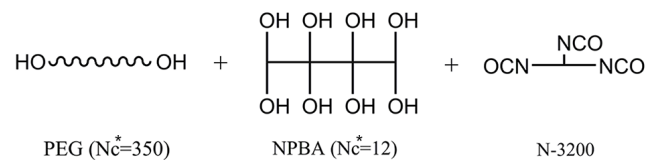


شکل ۲- ساختار NPBA [۱۳].

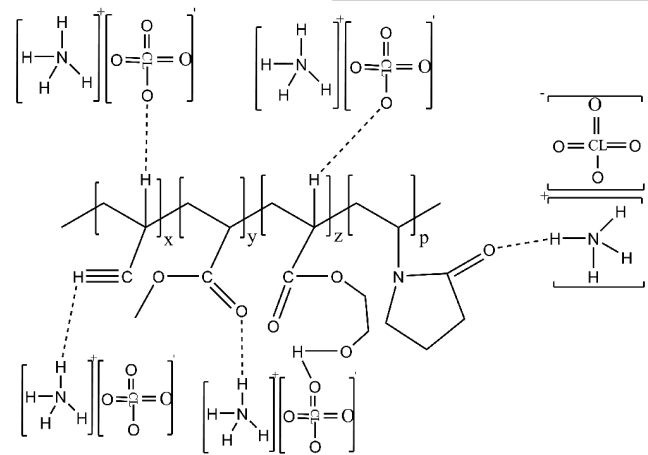
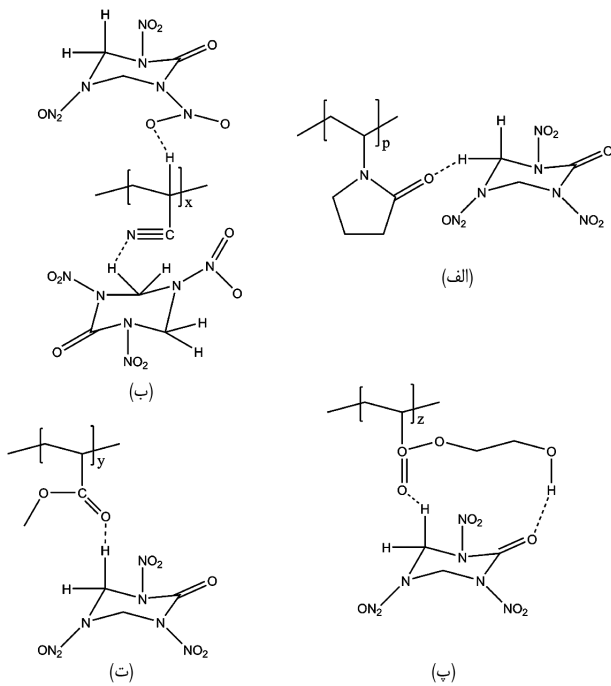
سازوکار عملکرد عوامل پیوندی پلیمری خنثی

عملکرد NPBA، به‌طور درخور توجهی به ریزساختارها و برهم‌کنش‌های آن‌ها با ماتریس پیوندیافته، وابسته است. فرض بر این است، گروه‌های عاملی موجود در زنجیر جانبی NPBA، می‌توانند به‌آسانی با پیونده واکنش دهند. افزون بر این، وجود NPBA لایه مدول زیادی را در اطراف اکسند ایجاد می‌کند که برهم‌کنش مستقیم در حین جدایش میان ماتریس پیونده و اکسند را حذف می‌کند [۱]. در پژوهشی، تقویت اتصال پرکننده به پیونده همراه با افزایش مدول اولیه در اثر افزودن مقدار کمی NPBA به مواد کامپوزیتی پرانرژی نظیر HMX/PEG/NG مطالعه شده است. تمام شواهد تجربی نشان داده است، پوسته‌های پلیمری پخت‌شده در اطراف ذرات HMX تشکیل می‌شوند. این پوسته‌ها طی پخت با ماتریس پیونده پیوند شیمیایی می‌دهند و بنابر این سبب افزایش مدول اولیه می‌شوند. همچنین به‌نظر می‌رسد، این پوسته‌ها، لایه‌های ضعیف و نرم اطراف ذرات را حذف می‌کنند. از این رو، در صورت استفاده از NPBA، تقویت مکانیکی ایجاد شده، به ازدیاد طول بسیار بیشتری نسبت به حالت بدون NPBA منجر می‌شود. افزودن NPBA محلول در پیونده، به پیش‌پلیمرهایی نظیر پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) دی‌ال که واکنش پخت آن‌ها با ایزوسیانات آلیفاتیک چندعاملی (مانند N-3200) به تشکیل شبکه‌های پیونده منجر می‌شود، شبکه ناهمگن سه‌بعدی شامل حوزه‌هایی با تراکم اتصالات عرضی بسیار زیاد با زنجیرهای بسیار کوتاه میان اتصالات عرضی و زنجیرهای کشسانی متصل به آن‌ها ایجاد می‌کند که در شکل ۱، نمایی از آن ارائه شده است [۱۰].

به عبارت دیگر، فواصل بین زنجیر کشسانی میان نقاط اتصالات عرضی شبکه (شکل ۱-الف)، در اندازه دی‌ال‌های PEG است، اما به دلیل واکنش NPBA با ایزوسیانات، انبوه‌هایی از زنجیرهای



شکل ۱- واکنش شیمیایی NPBA و پیونده (Nc*: تعداد اتم‌های کربن میان نقاط اتصال عرضی است) [۱۱].



شکل ۳- برهم کنش فرضی میان AP و NPBA [۱۳].

است که تأییدی بر جذب سطحی NPBA روی ذرات K6 است. بنابراین، با توجه به شکل‌های ۳ و ۴، در صورتی که NPBA با شبکه پیونده پیوند مناسبی برقرار سازد، نتیجه مطلوب حاصل از به‌کارگیری NPBA در فرمول‌بندی مد نظر، تقویت اتصال اکسندۀ به شبکه پیونده است که به اصلاح درخور توجه خواص مکانیکی منجر می‌شود.

ضرورت سنتز و به‌کارگیری عوامل پیوندی پلیمری خنثی

فرمول‌بندی پیشراننده‌ها

نیترامین‌هایی مانند سیکلوتری‌متیلن نیترامین یا هگزوزن (RDX) و سیکلوتری‌متیلن نیترامین یا اکتوزن (HMX) به‌عنوان اجزای اصلی پیشراننده‌های بدون دود هستند [۲،۷]. نیترامین‌ها، برخلاف سایر اکسندۀها همچون آمونیوم پرکلرات (AP) و آمونیوم نترات (AN)، به لحاظ شیمیایی نسبتاً بی‌اثراند. بنابراین، با عوامل پیوندی متداول واکنش‌ناپذیر هستند. در نتیجه در صورت به‌کارگیری این عوامل پیوندی در فرمول‌بندی پیشراننده‌های حاوی نیترامین‌های یاد شده، مشخصات مکانیکی پیشراننده پخت شده ضعیف می‌شود. در فرمول‌بندی‌های حاوی نیترامین، به‌منظور دستیابی به موازنه اکسیژنی رضایت‌بخش و ضربه ویژه به‌اندازه کافی زیاد، از پیونده‌های پرانرژی، اغلب به همراه نرم‌کننده‌های پرانرژی استفاده می‌شود. افزودن نیترامین‌ها در این پیشراننده‌ها، مسائل چسبندگی ذرات و ماتریس پیونده را به‌طور درخور توجهی پیچیده می‌سازد. برخلاف سامانه‌های پلی‌بوتادی‌انی استاندارد، پیونده‌های پرانرژی و نرم‌کننده‌ها، ترکیبات قطبی با سطح انرژی بیشتر هستند و قدرت حل‌شوندگی ترکیبات قطبی (پرکننده‌ها، عوامل پیوندی و غیره) را افزایش می‌دهند. مسئله دیگر، نرم‌شدن دشوار سامانه‌های پیونده پرانرژی است. بنابراین، عوامل پیوندی قطبی مایع مانند تپانول،

شکل ۴- پیوند هیدروژنی فرضی میان K6 و واحدهای NPBA: (الف) N-وینیل‌پیرولیدین، (ب) آکریلونیتریل، (پ) ۲-هیدروکسی‌اتیل آکریلات و (ت) متیل آکریلات [۱۳].

خیلی آسان‌تر و اغلب به‌طور کامل در ماتریس پیونده حل می‌شوند که بالقوه، چسبندگی به سطوح ذره را نسبت به سامانه‌های غیرقطبی، مشکل‌تر می‌کند. از آنجاکه سطوح بلوری نیترامین‌ها نسبت به ترکیبات پیشراننده‌های متداول، از نظر شیمیایی واکنش‌ناپذیرند و ایجاد فعل و انفعالات کووالانسی ویژه در بین ذرات نیترامین و عامل پیوندی بسیار مشکل‌تر بوده یا حتی وجود ندارد، اتصال نیترامین‌هایی مانند RDX یا HMX با استفاده از عوامل پیوندی قطبی مانند تپانول در پیونده‌های پرانرژی مانند گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) بسیار دشوار است. بنابراین، سامانه‌های پیشراننده این‌چنینی، به‌طور کلی با عوامل پیوندی معمول، خواص مکانیکی ضعیفی نشان می‌دهند [۷،۱۱،۱۳،۱۴].

به‌منظور غلبه بر مشکلات چسبندگی در پیشراننده‌های بدون دود برپایه نیترامین، دو نوع خط سیر کلی در پژوهش‌ها دنبال می‌شود. اولی، فرایند پیش‌پوشش‌دهی (precoating) است که در آن، ذرات نیترامین را در مرحله جداگانه و پیش از تهیه پیشراننده، پوشش می‌دهند. این گونه پوشش‌ها، باید ذرات نیترامین را به‌طور کامل با پوسته پلیمری تا حد زیادی شبکه‌ای شده و سفت بیوشاند که چسبندگی به ماتریس پیونده را نسبت به سطح نیترامین‌های بدون پوشش تقویت می‌کند. روش‌های پیش‌پوشش‌دهی، آشکارا چسبندگی تقویت شده ذرات نیترامین و ماتریس الاستومر را بهبود

زیادی دارد و جدایش اثر مخربی بر این خواص می‌گذارد [۶]، استفاده از عوامل پیوندی پلیمری خنثی در فرمول‌بندی آن‌ها نیز ضروری به نظر می‌رسد.

نتایج به‌کارگیری عوامل پیوندی پلیمری خنثی

به‌طور کلی، به‌کارگیری درصد اندکی از عامل پیوندی در فرمول‌بندی، اصلاح درخور توجهی در خواص مکانیکی ایجاد می‌کند. این نقش، مهم‌ترین و اصلی‌ترین کارکرد عامل پیوندی در فرمول‌بندی پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی است. NPBA از انواع عوامل پیوندی هستند که در فرمول‌بندی‌های خاصی که قبلاً اشاره شد، استفاده می‌شوند. بنابراین، بیشتر پژوهش‌های انجام شده در ارتباط با NPBA، به‌طور عمده بر اصلاح خواص مکانیکی متمرکز شده است. در این بخش، نتایج حاصل از پژوهش‌های انجام شده منتشر شده در منابع علمی، ارائه شده است.

اصلاح خواص مکانیکی در پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی

مطابق گزارش Kim و همکاران، با افزودن NPBA در پیشرانده پرانرژی، مقدار تقویت پرکننده بسیار بیشتری نسبت به هنگام استفاده از نیتروسلولوز یا سایر عوامل پیوندی، حاصل شده است. این مقدار، مشابه مقدار به‌دست آمده در هنگام پیش‌پوشش‌دهی ذرات HMX با پوسته‌های پلی‌اوره بوده است. افزایش حدود $0.2\% w/w$ از NPBA به پیوندهای PEG پر شده با ذرات جامد HMX، استحکام را در مقایسه با نمونه‌های بدون آن با ضریبی تا بیش از پنج برابر افزایش داده است. همچنین، کاهش ناگهانی مدول حذف شده است که در ازدیاد طول به‌نسبت کم رخ می‌دهد [۴]. در پژوهشی دیگر، افزودن مقدار کمی NPBA به پیشرانده‌های کامپوزیتی پرانرژی نظیر HMX/PEG/NG، سبب تقویت استحکام پرکننده شده است. براساس نتیجه به‌دست آمده، می‌توان گفت که روش تک‌مرحله‌ای افزودن NPBA، تقریباً مؤثرتر از روش پرهزینه‌تر پیش‌پوشش‌دهی ذرات است [۱۰].

پژوهش‌ها نشان داده‌اند، عواملی مانند تشابه انحلال‌پذیری NPBA و اکسنده، وزن مولکولی NPBA و کنترل دمای اختلاط، از عوامل مؤثر بر جذب سطحی NPBA روی اکسنده است [۵]. در شکل ۵، اثر NPBA بر خواص مکانیکی یک نمونه از پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی پر انرژی قطبی نشان داده شده و همچنین با اثر حاصل از پیش‌پوشش‌دهی ذرات جامد نیز مقایسه شده است [۱۰]. در پژوهشی، NPBA در چند نوع فرمول‌بندی پیشرانده جامد کامپوزیتی بر پایه GAP، با اکسنده‌های متفاوت به‌کار رفته

می‌دهند. با وجود این، به‌عنوان یک گام فراوری جداگانه و اضافی (پیش‌پوشش‌دهی)، برای عمده اجزای مورد نیاز پیشرانده (همچون نیترامین‌ها)، غیرکاربردی هستند [۷].

خط سیر دیگری از پژوهش‌ها برای افزایش خواص مکانیکی فرمول‌بندی‌های پیشرانده بدون دود بر پایه عامل پیوندی کلاسیک یادشده، غلبه بر محدودیت‌های عوامل پیوندی معمول در این سامانه‌های پیشرانده قطبی است. عوامل پیوندی پلیمری خنثی، دسته‌ای از این عوامل هستند که برای غلبه بر این مشکلات چسبندگی در فرمول‌بندی‌های حاوی نیترامین‌ها در سامانه‌های پیوندهای قطبی، توسعه یافته‌اند [۷].

فرمول‌بندی مواد منفجره پلاستیکی

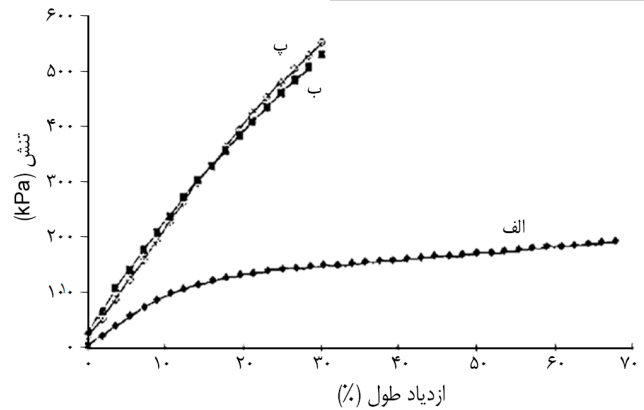
در بسیاری از فرمول‌بندی‌های مواد منفجره پلاستیکی (plastic bonded explosive, PBX)، به‌منظور دستیابی به استحکام کششی زیاد، از عوامل پیوندی (عوامل ترشونده) استفاده می‌کنند. این عوامل پیوندی قطبی برای پرکننده‌های قطبی مانند HMX و RDX و پیوندهای غیرقطبی مانند پلی‌بوتادیان و پلی‌پروپیلن‌گلیکول (PPG)، مزایای بسیار زیادی دارند. در صورتی که پیونده غیرقطبی باشد، این مولکول‌های کوچک قطبی، به‌راحتی جذب سطح ذرات جامد قطبی می‌شوند. بنابراین، از آنجا که این عوامل پیوندی قطبی در پیش‌مخلوط قطبی بسیار انحلال‌پذیرند، برای سامانه‌ای که در آن پرکننده قطبی مانند HMX، در پیونده قطبی (مانند پیونده پرانرژی حاوی نرم‌کننده نیترو و نیتراتو) توزیع شده است، اثر اصلاحی درخور توجهی ندارند. برخی از ذرات جامد حتی ممکن است، به‌دلیل انحلال‌پذیری اندک در نرم‌کننده قطبی، تا حدودی نرم‌تر شوند. بنابراین، به‌محض تغییر شکل ناگهانی، جدایش (dewetting) اتفاق افتاده و به افت درخور توجه در استحکام کششی ماده منفجره منجر می‌شود. جدایش بر بسیاری از خواص یک ترکیب منفجره، همچون حساسیت و خاصیت انفجاری، اثر منفی می‌گذارد.

حفره‌های ایجاد شده بین ذرات نیترامین و پیونده در اثر جدایش، سبب تمرکز تنش و ایجاد ترک در پیونده، در امتداد ذرات پرکننده می‌شوند. در صورتی که این حفره‌ها، به‌وسیله ضربه یا یک موج شوک، تحت فشار بی‌دررو قرار گیرند، به‌عنوان مواضع اشتعال نیز عمل می‌کنند. جدایش و چسبندگی ضعیف پیونده-پرکننده، استحکام کششی و فشاری مواد منفجره را نیز کاهش داده و خواص مکانیکی را ضعیف می‌کند. از آنجا که در PBXها، همانند پیشرانده‌ها، استحکام مکانیکی و خواص ازدیاد طول مناسب اهمیت

میان گروه‌های کربوکسیل موجود در NPBA و گروه‌های نیترو موجود روی اکسنده‌ها، استحکام مکانیکی خوبی به دست آمده است. در فرمول‌بندی حاوی AP/HMX با مقدار AP کمتر، مقدار تنش با مقدار عامل پیوندی، متناسب بوده است. ولی در فرمول‌بندی حاوی HMX/AN با کاهش مقدار عامل پیوندی، مقدار سختی و نتیجه، مقدار مدول افزایش یافته است. این نتایج به پیوند هیدروژنی میان گروه‌های کربوکسیل بخش آکرلیک اسید در عامل پیوندی و گروه‌های نیترو در اکسنده نیترامینی نسبت داده شده است. درست بدین دلیل است که در پیشرانده‌های کامپوزیتی بر پایه GAP که حاوی مقدار بیشتری HMX هستند، تنش مکانیکی با افزایش مقدار عامل پیوندی افزایش یافته است [۹].

سامانه‌های پیونده پارانژی بر پایه گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP)، در توسعه پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی بدون دود حاوی نیترامین‌ها یا آمونیوم دی‌نیترامید (ADN)، به‌طور ویژه مورد توجه واقع شده‌اند [۸]. در پژوهش Landsem و همکاران، خواص مکانیکی بسیار ضعیف پیشرانده‌های بدون دود بر پایه GAP/ADN، با افزودن HMX و عامل پیوندی پلیمری خنثی، به‌طور درخور توجهی اصلاح شده است. حساسیت به اصطکاک و ضربه این پیشرانده‌ها، به‌طور رضایت‌بخشی با پیشرانده‌های متداول بر پایه AP و سامانه پیونده بی‌اثر، قابل مقایسه است [۷].

در پژوهش دیگر Landsem و همکاران، به‌کارگیری NPBA بر پایه آکیلونیتریل و متیل‌آکریلات در فرمول‌بندی‌های بر پایه GAP/HMX/BuNENA حتی در غلظت‌های کم (کمتر از ۰/۰۱٪ wt پیشرانده)، به‌وضوح بر گرانروی مخلوط‌های پیشرانده



شکل ۵- اثر NPBA بر خواص تنش-کرنش کامپوزیت‌های HMX/TMETN/NP/HMX و مقایسه با اثر پیش‌پوشش‌دهی ذرات HMX. (الف) بدون NPBA، PEG-۴۵۰۰، (ب) ۰/۶٪ NPBA و (پ) بدون NPBA و HMX پیش‌پوشش‌یافته [۱۲].

است. نتایج نشان داده است، پیشرانده بر پایه GAP که حاوی اکسنده‌های فقط نیترامینی است، استحکام مکانیکی خوبی نشان داده است. این خواص مناسب به پیونده‌های هیدروژنی میان گروه‌های کربوکسیل موجود در عامل پیوندی و گروه‌های نیترو اکسنده‌های نیترامینی، نسبت داده می‌شود. ساختار پیوند هیدروژنی، جذب سطحی قوی عامل پیوندی به سطح اکسنده‌های نیترامینی را ارتقا می‌دهد. نوع اکسنده به‌کار رفته در فرمول‌بندی، آثار مقدار عامل پیوندی بر خواص مکانیکی را تنظیم می‌کند. به‌گونه‌ای که در فرمول‌بندی‌های حاوی مخلوط نیترامین‌ها (HMX و RDX و هگزانیترو هگزازایزورتریتان (HNIW)) به‌دلیل پیوند هیدروژنی

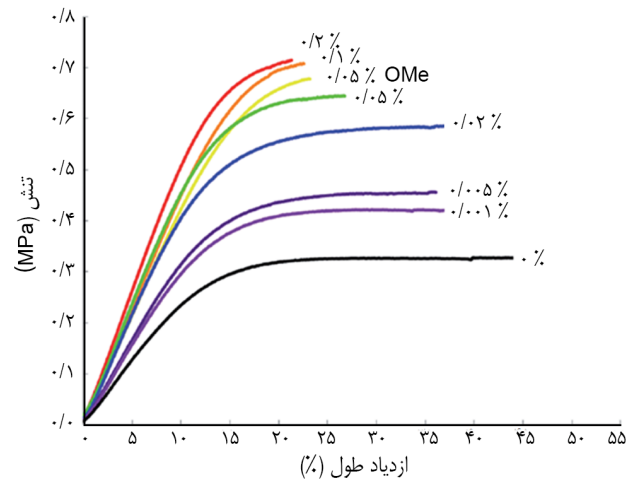
جدول ۱- آزمون کشش پیشرانده کامپوزیتی HMX-GAP-BuNENA بدون NPBA و حاوی آن در دمای ۲۱°C (سرعت پیستون ۵۰ mm/min) [۲].

مقدار NPBA (%)	حداکثر استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	مدول کشسانی (MPa)	گرانروی* (Pas)
۰	۰/۳۳	۵۱/۱	۲/۵۰	۴۳
۰/۰۰۱	۰/۴۲	۳۸/۲	۳/۱۳	۴۰
۰/۰۰۵	۰/۴۶	۳۶/۱	۳/۳۰	۴۰
۰/۰۲	۰/۵۸	۳۷/۰	۴/۳۱	۱۱۵
۰/۰۵	۰/۶۴	۲۶/۸	۴/۷۱	۱۳۸
۰/۰۵ (OMe)**	۰/۶۸	۲۵/۲	۴/۲۹	۱۲۳
۰/۱۰	۰/۷۰	۲۲/۶	۴/۵۸	۴۳۵
۰/۲۰	۰/۷۱	۲۱/۳	۵/۲۵	-

(*) گرانروی مخلوط پیشرانده، (***) NPBA حاصل از ۲-متوکسی‌اتیل آکریلات.

کرده است. در حالی که، ازدیاد طول تا پارگی تا حدودی کاهش یافته است. اثر NPBA بر خواص مکانیکی با توجه به درصد وزنی کم آن (wt % 0.01) از کل پیشرانه، درخور توجه است. استفاده از wt % 0.05 از NPBA، به طور کلی حداکثر استحکام کششی و مدول کشسانی پیشرانه را در مقایسه با پیشرانده‌های بدون NPBA، تقریباً دو برابر می‌کند. با وجود این، با توجه به افزایش چشمگیر گرانیوی طی تهیه پیشرانه حاوی NPBA، مشخص شده است، فرایند اختلاط با مقادیر بیشتر از حدود wt % 0.2 مشکل است. افزون بر این، به هنگام بارگذاری زیاد NPBA، به احتمال زیاد ممکن است، در پیشرانه پخت شده، حباب‌ها یا برآمدگی‌های به دام افتاده تشکیل شوند. نمونه‌های کششی دارای این نقایص، در طول انجام آزمون‌های مکانیکی، تمایل به شکست دارند. به طور کلی، افزودن NPBA در محدوده wt % 0.05-0.2 مناسب‌ترین و مفیدترین درصد در این پیشرانده‌های دارای 60٪ بار جامد تشخیص داده شده است. نکته شایان توجه این است که این مقدار، به طور درخور توجهی کمتر از مقدار عوامل پیوندی مونومری معمولی است، که در حدود wt % 0.2-0.1 استفاده می‌شوند. با وجود ضرورت لزوم وجود گروه‌های هیدروکسیل واکنش‌پذیر در NPBA برای واکنش با ایزوسیانات در طول پخت در متون علمی، همان‌طور که در شکل 6 و جدول 1 دیده می‌شود، پیشرانه حاوی wt % 0.05 از NPBA اصلاح شده با متیل‌اتر، تقریباً مقدار یکسانی از اصلاح مکانیکی را نسبت به نمونه‌های پیشرانه حاوی wt % 0.05 از NPBA استاندارد حاوی گروه‌های عاملی هیدروکسیل آویخته، نشان داده است. البته مشخص شده است، NPBA-OMe نیز حاوی تعدادی گروه هیدروکسیل واکنش‌پذیر است. آزمون مکانیکی کشش نمونه‌های پیشرانه HMX-GAP-BuNENA با 60٪ بار جامد و wt % 0.02 از NPBA استاندارد حاوی گروه‌های هیدروکسیل، در دمای 25، 21 و 40°C انجام شده و نتایج حاصل، در جدول 2 و شکل 7، ارائه شده است [2].

به طور کلی، در دمای کم حرکت زنجیرهای پلیمری نسبت به یکدیگر کوتاه بوده و بر این اساس برای بیشتر مواد پلیمری، با کاهش دما، مدول کشسانی و استحکام کششی افزایش می‌یابد. در حالی که ازدیاد طول تا پارگی، کاهش می‌یابد. با توجه به داده‌های ارائه شده در جدول 2 و شکل 7، استحکام کششی و مدول کشسانی پیشرانه، با کاهش دما افزایش یافته و ماده کامپوزیتی، سفت‌تر و محکم‌تر شده است. با این حال، در هنگام سرد کردن دمای محیط تا 25°C و 40°C، منحنی تنش-کرنش این ماده کامپوزیتی الاستومر، از کشش همگن به ناهمگن با مشخصه‌های زانویی شدن انتقال یافته و رفتار



شکل 6- آزمون کشش پیشرانده‌های کامپوزیتی HMX-GAP-BuNENA با NPBA و بدون آن (مقدار عامل پیوندی روی هر منحنی مشخص شده است) در دمای 21°C (سرعت پیستون 50 mm/min) [2].

پخت نشده اثرگذار است و خواص مکانیکی تقویت یافته درخور توجهی برای پیشرانده‌های پخت شده فراهم آورده است. NPBA اصلاح شده بر پایه 2-متوکسی‌اتیل آکریلات (OMe) تا حدودی عاری از گروه‌های عاملی هیدروکسیل برهم‌کنش‌دهنده با عامل پخت ایزوسیانات است. در نتیجه، سطح اصلاح مکانیکی یکسانی نسبت به NPBA معمولی حاوی تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل ذاتی واکنش‌پذیر فراهم آورده است. با وجود این، بخشی از واکنش‌پذیری با ایزوسیانات‌ها یا به عبارت دیگر، وجود تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل، برای ایفای نقش عامل پیوندی ضروری است. با توجه به مسائل انحلال‌پذیری، ماهیت دقیق سامانه پیونده، بر انتخاب دقیق ترکیب NPBA، اثرگذار است [2]. ارزیابی خواص مکانیکی، از راه منحنی تنش-کرنش در دمای محیط، در شکل 6 و جدول 1 به اختصار بیان شده است.

افزایش NPBA طی اختلاط پیشرانده‌های بر پایه GAP/HMX/BuNENA، گرانیوی مخلوط را تا حد درخور توجهی تحت تاثیر قرار می‌دهد. NPBA پیش از اضافه شدن به مخلوط، در نرم‌کننده BuNENA در دمای 60°C و در یک شب حل می‌شود. به محض افزایش NPBA و HMX، غلظت مخلوط، در مقایسه با مخلوط بدون NPBA، به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر می‌شود [2]. برخی از داده‌های رئولوژیکی در جدول 1، ارائه شده است.

با توجه به نتایج شکل 6 و جدول 1، به آسانی می‌توان دریافت که استفاده از NPBA، هم استحکام کششی و هم مدول کشسانی پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی را به شکل درخور توجهی اصلاح

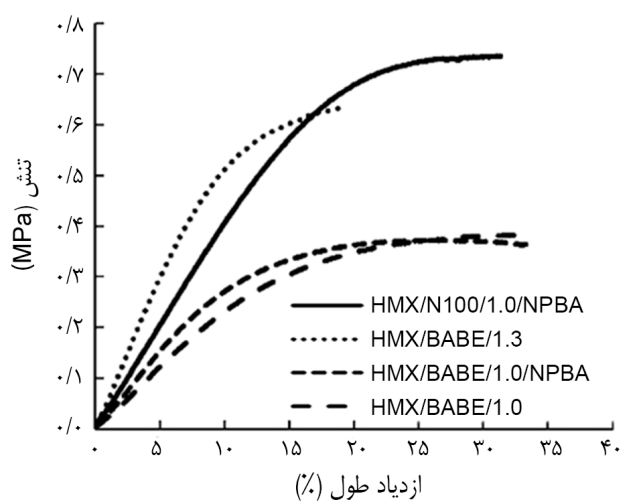
جدول ۲- آزمون کشش پیشرانه جامد کامپوزیتی HMX-GAP-BuNENA حاوی wt ۰/۰۲٪ از NPBA در دماهای ۲۱، ۲۵- و ۴۰°C- (سرعت پیستون ۵۰ mm/min) [۲].

مدول کشسانی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	حداکثر استحکام کششی (MPa)	دما (°C)
۴/۴۸	۲۷/۷	۰/۵۸	۲۱
۵/۸۰	۸۳/۱	۱/۲۴	-۲۵
۱۷/۲۶	۹۶/۷	۲/۲۹	-۴۰

نقش NPBA، وجود ایزوسیانات‌ها ضروری است. در شکل ۹، آزمون کشش نمونه‌های پخت شده با عامل پخت دوگانه و همچنین، منحنی کشش نمونه استاندارد حاوی NPBA-OMe و پخت شده با ایزوسیانات N-100 نیز، به منظور مقایسه ارائه شده است. در حالت کلی به نظر می‌رسد، پخت پیشرانده‌های با عامل پخت دوگانه (ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) و (BABE)، فرایندی کاربردی و سودمند در این پیشرانده‌های GAP پر شده با نیترامین به هنگام استفاده از هر دو نوع NPBA بوده و نسبت استحکام به ازدیاد طول مناسبی را فراهم آورده است [۸]. در نهایت مشخص شده است، وجود ایزوسیانات، برای اثرگذاری NPBA بر این برهم‌کشش، ضروری است. از این رو، سامانه پخت دوگانه IPDI و BABE، افزون بر اینکه اثر تنظیم‌پذیر و مفیدی بر مشخصه‌های مکانیکی دارند، با به‌کارگیری عوامل پیوندی از نوع NPBA نیز سازگاری دارند [۸].

اصلاح خواص مکانیکی و ایمنی مواد منفجره پلاستیکی

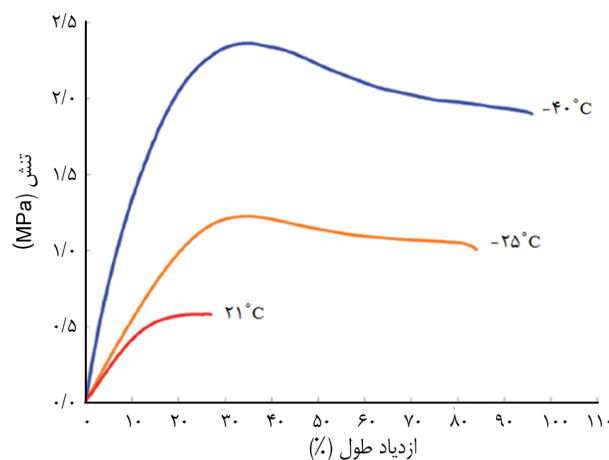
Kim در پژوهشی با بررسی فرایندپذیری و امکان دست‌یابی به



شکل ۸- آزمون کشش پیشرانده‌های HMX-GAP-BuNENA پخت‌شده با N-100 یا BABE در دمای ۲۱°C (با سرعت پیستون ۵۰ mm/min) [۸].

انعطاف‌پذیر معینی را نشان داده است. در واقع، به افزایش ازدیاد طول کلی تا پارگی در دمای کمتر در مقایسه با دمای محیط منجر شده است. این افزایش، منحصر به این پیشرانه نبوده، و می‌توان آن را در پیشرانده‌های نترات استر پلی‌اتر-استر (NEPE) نیز مشاهده کرد. توجه پیشنهادی برای این رفتار در پیشرانده‌های NEPE، با تنش ناشی از تبلور القا شده با تنش مرتبط است [۲].

در پژوهش دیگر Landsem و همکاران، با مطالعه اثر افزودن wt ۰/۰۵٪ از NPBA بر پایه کوپلیمری از آکریلونیتریل، متیل آکریلات و ۲-متوکسی اتیل آکریلات، بر اصلاح برهم‌کشش پیوندها-پرکننده، با استفاده از آزمون کشش و تجزیه مکانیکی دینامیکی (DMA) مشخص شده است که وجود عوامل پخت ایزوسیاناتی، در اصلاح خواص مکانیکی پیشرانده‌ها به وسیله NPBA، ضروری است. پیشرانه GAP پخت‌شده با بیس (پروپارژیل اتر) (BABE) (با نسبت BABE/GAP برابر ۱) و حاوی NPBA-OMe، مشخصه‌های مکانیکی تقریباً یکسان با مخلوط بدون NPBA-OMe داشته است. نتیجه به دست آمده، که در شکل ۸، ارائه شده است، نشانه‌های اولیه بر نظریه استاندارد است که بیان می‌کند، برای ایفای

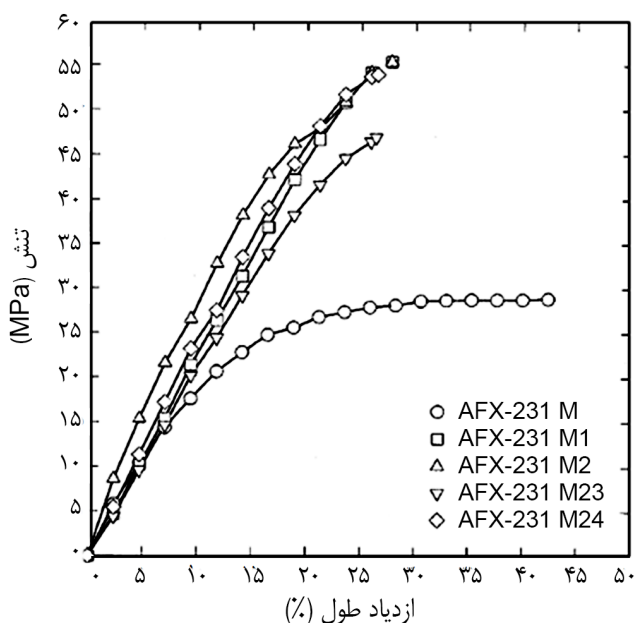


شکل ۷- آزمون کشش پیشرانه کامپوزیتی HMX-GAP-BuNE-NA حاوی wt ۰/۰۲٪ از NPBA در دماهای ۲۱، ۲۵- و ۴۰°C- (سرعت پیستون ۵۰ mm/min) [۲].

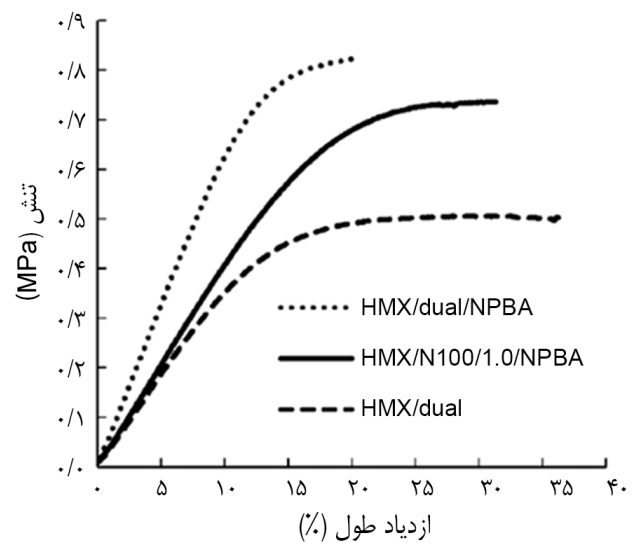
اثرگذاری عوامل پیوندی پلیمری خنثی با توجه به دینامیک مولکولی

نتایج مشخصه‌یابی ساختار و دینامیک NPBA در دماهای مختلف و پس از عمل‌آوری در استون و پیرسازی با استفاده از NMR حالت جامد نشان می‌دهند، زنجیرهای اصلی پلیمر مطالعه شده در دماهای بیش از ۶۰۶°C نسبتاً صلب باقی می‌مانند. به‌طور جالب توجه شاخه‌های جانبی در دمای اتاق، صلب هستند. ولی در دماهای بیش از T_g ، متحرک می‌شوند. صلبیت NPBA در دماهای زیر T_g ، می‌تواند اساس ساختاری برای اتصال پایدار میان شاخه‌های جانبی و ماتریس پیونده فراهم سازد. چنین اتصالاتی در دماهای بیش از T_g ، برای مثال دمای ۶۰۶°C، به‌دلیل تحرک افزایش‌یافته زنجیر جانبی، ضعیف می‌شود.

افزون بر این، شاخه‌های جانبی انعطاف‌پذیر در دماهای زیاد به کاهش ضخامت لایه مدول زیادی اطراف اکسند منجر می‌شوند. تغییر دینامیک تحمیل شده با دما برای NPBA، موجب لطمه‌دیدن عملکرد آن در دماهای زیاد می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت، توسعه‌دادن عوامل پیوندی با T_g زیاد به‌منظور به‌کارگیری در فرمول‌بندی، راه حل مناسبی برای اصلاح درخور توجه پایداری گرمایی و در نتیجه حفظ برهم‌کنش میان عامل پیوندی و ماتریس پیونده است. افزون بر این، ریزساختارهای NPBA پیرشده در دماهای بیش از T_g ، به‌طور درخور توجهی پایدارند و در دماهای بیش از ۶۹۶°C، هیچ تغییر شکلی نشان نمی‌دهند. همچنین، NPBA



شکل ۱۰- نمودار تنش- کرنش فرمول‌بندی‌های مختلف AFX-231 [۶].



شکل ۹- آزمون کشش پیشرانده‌های HMX-GAP-BuNENA، پخت‌شده با عامل پخت دوگانه در دمای ۲۱°C (با سرعت پیستون ۵۰ mm/min) [۸].

استحکام کششی زیاد در ماده منفجره پلیاستیکی (PBX) با نام AFX-231، با به‌کارگیری NPBA به‌عنوان عامل پیوندی جایگزین نیتروسلولوز، نتیجه گرفته است که این جایگزینی به افزایش درخور توجه در مدول اولیه و تنش منجر شده، ولی حساسیت به ضربه و اصطکاک تغییری نداشته است. این مشاهده، نشانگر تشکیل پوسته سخت در اطراف ذرات است [۶].

اعتقاد بر این است که خواص مکانیکی مواد منفجره حاوی NPBA، به‌طور درخور توجهی از اندازه میانگین ذرات جامد، اثر می‌پذیرد. به همین دلیل، تنش اعمال شده لازم برای جداسازدن ذرات جامد، تابعی از اندازه ذرات جامد است [۶]. مقدار این تنش، با استفاده از معادله ۲ بیان می‌شود:

$$\tau_a = 4\pi C_{Ta} E / 3r \quad (2)$$

که در آن، C_{Ta} انرژی شکستن پیوند در واحد سطح، E مدول یانگ، و r میانگین شعاع ذرات است. انتظار می‌رود، ذرات جامد با اندازه کوچک‌تر، خواص استحکام کششی قوی‌تری ایجاد کنند. اعتقاد بر این است که AFX-231 با توزیع اندازه ذرات ذاتی HMX (۳۵٪ از ۲ μm و ۳۰٪ از ۱۱ μm) مخلوط‌شده با NPBA، خواص مکانیکی زیادتری را نشان می‌دهد [۶]. در شکل ۱۰، خواص مکانیکی فرمول‌بندی‌های مختلف مقایسه شده است.

جدول ۳- خلاصه‌ای از پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه عوامل پیوندی پلیمری استفاده شده در فرمول‌بندی پیشرانده‌ها و مواد منفجره.

ردیف	اجزای ساختاری NPBA	فرمول‌بندی ماده پرانرژی	نتایج حاصل	سال انجام پژوهش	مرجع
۱	کوپلیمر متناسبی از آکریلونیتریل، متیل آکریلات و هیدروکسی اتیل آکریلات	پیشرانده جامد کامپوزیتی بر پایه پیونده قطبی (نظیر پیونده‌های پرانرژی حاوی نرم‌کننده‌های نیترو و نیتراتو) حاوی پرکننده قطبی مانند بلورهای نیترامین	افزایش استحکام برهم‌کنش ماتریس پیونده با پرکننده‌ها و در نتیجه اصلاح خواص مکانیکی	۱۹۹۰	۳
۲	کوپلیمرهای خنثی آکریلونیتریل	فرمول‌بندی پیشرانده‌های پرانرژی که در آن‌ها ذرات HMX قطبی در ماتریس پیونده قطبی (پلی اتیلن گلیکول (PEG)، حاوی نرم‌کننده به شدت قطبی نظیر نیتروگلیسرین (NG)، TMETN و غیره) پراکنده شده‌اند.	تقویت استحکام برهم‌کنش پرکننده با ماتریس پیونده، به مقداری بیش از افزودن نیتروسولوز یا سایر عوامل پیوندی (افزایش بیش از پنج برابری استحکام پیوند، حذف کاهش ناگهانی مدول (حذف زانویی شدن))	۱۹۹۲	۴
۳	-	کامپوزیت‌های پرانرژی نظیر HMX/PEG/NG	تقویت استحکام اتصال پرکننده به ماتریس پیونده	۱۹۹۲	۱۲
۴	کوپلیمر آکریلونیتریل (۸۰٪wt) و ۲-هیدروکسی اتیل آکریلات (۲۰٪wt)	پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی PEG/BTTN*/DEGDN*/RDX/AP	اصلاح خواص مکانیکی	۱۹۹۶	۵
۵	-	نوعی PBX حاوی پیونده به شدت قطبی و پرکننده نیترامین	افزایش درخور توجه مدول اولیه و تنش، عدم تغییر حساسیت به ضربه و اصطکاک	۱۹۹۹	۶
۶	عوامل پیوندی پلیمری خنثی بر پایه آکریلونیتریل و متیل آکریلات	پیشرانده جامد کامپوزیتی بدون دود بر پایه ADN و HMX، پیونده پرانرژی GAP و نرم‌کننده پرانرژی BuNENA	اصلاح درخور توجه خواص مکانیکی	۲۰۱۰	۷
۷	عوامل پیوندی پلیمری خنثی بر پایه آکریلونیتریل و متیل آکریلات	پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی پخت شده با ایزوسیانات و بدون دود بر پایه نیترامین اکتوزن (HMX)، پیونده پرانرژی گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) و نرم‌کننده پرانرژی BuNENA	اصلاح شایان توجه خواص مکانیکی (دوبرابر شدن استحکام کششی و مدول کشسانی، اصلاح برهم‌کنش بین‌سطحی پیونده-پرکننده)، افزایش مقدار چسبندگی با افزایش مقدار NPBA، ضرورت وجود تعدادی عاملیت واکنش‌پذیر با عوامل پخت ایزوسیانات به منظور ایفای نقش عامل پیوندی	۲۰۱۲	۲
۸	عامل پیوندی (NPBA-OMe): کوپلیمر آکریلونیتریل، متیل آکریلات و ۲-متوکسی اتیل آکریلات	پیشرانده‌های بدون دود بر پایه پیونده GAP، نرم‌کننده‌های پرانرژی BuNENA یا TMETN و پرکننده‌های پرانرژی HMX یا ADN	خواص مکانیکی عالی، ضرورت وجود ایزوسیانات برای اثرگذاری NPBA بر برهم‌کنش پیونده پرکننده	۲۰۱۳	۸
۹	-	-	زنجیر اصلی و زنجیر کناری NPBA هر دو در زیر T_g آن کاملاً صلب هستند، در دماهای بیش از T_g ، زنجیر اصلی نسبتاً بی‌تحرک و زنجیر کناری بسیار انعطاف‌پذیر هستند.	۲۰۱۴	۱
۱۰	ترپلیمری از آکریلونیتریل، هیدروکسیل آکریلات و آکریلیک اسید	پیشرانده‌های بر پایه GAP	اصلاح خواص مکانیکی. تنظیم آثار مقدار عامل پیوندی بر خواص مکانیکی با نوع اکسند به کار رفته	۲۰۱۴	۹

(*) بوتان‌تری‌ال نیترات، (***) دی‌اتیلن گلیکول دی‌نیترات

هیچ انحراف ساختاری در پلیمر NPBA ایجاد نمی‌کند. همچنین، طبق نتایج به‌دست آمده عملکرد NPBA به‌عنوان عامل پیوندی

هیچ تفاوت طیفی در پیش و پس از غوطه‌وری در استون ندارد. این موضوع نشان می‌دهد، استفاده از حلال استون به‌عنوان پراکنده‌ساز،

معمولاً قطبی هستند، در فرمول‌بندی‌های با پیوندهای قطبی حاوی پرکننده‌های قطبی، کارایی ندارند. در نتیجه به‌کارگیری عوامل پیوندی پلیمری خنثی در چنین فرمول‌بندی‌هایی، ضروری تشخیص داده شده است. همچنین، به‌کارگیری NPBA در فرمول‌بندی‌های با مشخصات بیان شده، با مقادیر به‌مراتب کمتر از مقدار عوامل پیوندی کوچک‌مولکول در فرمول‌بندی‌های متداول، اثر اصلاحی درخور توجهی بر خواص مکانیکی آن‌ها دارد. مثلاً در یک فرمول‌بندی استفاده از ۰/۰۵٪ wt از NPBA، حداکثر استحکام کششی و مدول کشسانی پیشرانه را در مقایسه با پیشرانه‌های بدون NPBA، تقریباً دوبرابر می‌کند. مقدار اثرگذاری NPBA بر اصلاح خواص مکانیکی فرمول‌بندی پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی، با اثرگذاری روش پیش‌پوشش‌دهی ذرات جامد، قابل مقایسه یا بهتر نیز بوده است. در نتیجه، با توجه به هزینه کمتر روش تک‌مرحله‌ای افزودن NPBA، این روش بر پیش‌پوشش‌دهی ذرات، اولویت‌دار شناخته شده است. از آنجا که مقدار زیاد NPBA در فرمول‌بندی، فرورش را با مشکل مواجه می‌سازد، باید توجه داشت تا این مقدار به اندازه‌ای باشد که توازن بهینه میان اصلاح خواص مکانیکی و فرایندپذیری، برقرار باشد. به‌طور کلی، افزودن NPBA در محدوده ۰/۰۲-۰/۰۵٪ wt مناسب‌ترین و مفیدترین درصد در این پیشرانه‌های دارای ۶۰٪ بارجامد تشخیص داده شده است. نکته شایان توجه این است که این مقدار، به‌طور درخور توجهی کمتر از مقدار عوامل پیوندی مونومری معمولی است که در حدود ۰/۱-۰/۲٪ wt استفاده می‌شوند.

مراجع

- Hu W., Su Y., Zhou L., and Pang A., Molecular Dynamics of Neutral Polymer Bonding Agent (NPBA) as Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy, *Molecules*, **19**, 1353-1366, 2014.
- Landsem E., Jensen T.L., Hansen F.K., Unneberg E., and Kristensen T.E., Neutral Polymeric Bonding Agents (NPBA) and Their Use in Smokeless Composite Rocket Propellants Based on HMX/GAP/BuNENA, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **37**, 581-591, 2012.
- Kim C.S., Filler Reinforcement of Polyurethane Binder Using A Neutral Polymeric Bonding Agent, *US Pat. 4,915,755*, 1990.
- Kim C.S., Youn C.H., Noble P.N., and Gao A., Development

در دماهای زیر T_g آن، قابل اطمینان است. ولی در دماهای زیادتر، اطمینان‌بخش نیست. بنابراین، اصلاح خواص مکانیکی پیشرانه‌های حاوی NPBA در دماهای زیاد با افزایش T_g عامل پیوندی پلیمری امکان‌پذیر است [۱].

مروری بر پژوهش‌های انجام شده اخیر

در سال‌های اخیر، به‌دلیل الزاماتی مانند خواص عملکردی افزایش یافته، عدم تولید دود و کاهش محصولات احتراق آلاینده محیط‌زیست با پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی و پاسخ‌گونی پیشرانه‌های با پیوندهای خنثی و اکسند پرکاربرد AP، پژوهش‌ها روی پیشرانه‌های پرانرژی همچون پیشرانه‌های بر پایه GAP، پیشرانه‌های پرانرژی با حساسیت کم (پیشرانه‌های NEPE) و غیره افزایش یافته است [۱۴-۱۲]. متأسفانه خواص مکانیکی این پیشرانه‌ها نسبت به پیشرانه‌های متداول ضعیف بوده و چالش اساسی در توسعه آن‌هاست. از طرفی، یکی از مهم‌ترین اجزای ترکیب پیشرانه‌ها و مواد منفجره پلاستیکی به‌منظور اصلاح خواص مکانیکی آن‌ها، عوامل پیوندی است. در جدول ۳، خلاصه‌ای از پژوهش‌های انجام شده در زمینه NPBA، ارائه شده است.

نتیجه‌گیری

پژوهش‌ها نشان داده است، عوامل پیوندی کوچک‌مولکول، که

- of Neutral Polymeric Bonding Agents for Propellants with Polar Composites Filled with Organic Nitramine Crystals, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **17**, 38-42, 1992.
- Hong M.P., Yim Y.J., Jeong B.H., Baek G.H., and Park Y.C., Reinforcement of the Interfacial Bonding Between the Filler and Binder Using a Synthesized Bonding Agent in PEG/nitramine Propellant, *Polymer (Korea)*, **20**, 565-571, 1996.
- Kim H.S., Improvement of Mechanical Properties of Plastic Bonded Explosive Using Neutral Polymeric Bonding Agent, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **24**, 96-98, 1999.
- Landsem E., Jensen T.L., Hansen F.K., Unneberg E., and Kristensen T.E., Mechanical Properties of Smokeless Composite

- Rocket Propellants Based on Prilled Ammonium Dinitramide, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **37**, 691-698, 2012.
8. Landsem E., Jensen T.L., Kristensen T.E., Hansen F.K., Benneche T., and Unneberg E., Isocyanate-Free and Dual Curing of Smokeless Composite Rocket Propellants, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **38**, 75-86, 2013.
 9. Min B.S., Kim C.K., Ryoo M.S., and Kima S.Y., Azide-bearing Polymer-based Solid Composite Propellant Prepared by a Dual Curing System Consisting of a Urethane-Forming Reaction and a Dipolar Addition Reaction, *Fuel*, **136**, 165-171, 2014.
 10. Kim C.S., Noble P.N., Youn C.H., Tarrant D., and Gao A., The Mechanism of Filler Reinforcement from Addition of Neutral Polymeric Bonding Agents to Energetic Polar Propellants, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **17**, 51-58, 1992.
 11. Brzić S., Dimić M., Jelisavac L., Djonlajić J., Ušćumlić G., and Bogdanov J., Influence of Polyglycidyl-type Bonding Agents on the Viscoelastic Properties of a Carboxyl-terminated Poly(butadiene-co-acrylonitrile)-based Composite Rocket Propellant, *Cent. Eur. J. Energetic Mater.*, **12**, 307-321, 2015.
 12. Gholamian F., Ansari M., Abdullah M., Bataghva F., and Ghariban-Lavasani S., Intermolecular Interaction of a Neutral Polymeric Bonding Agent Containing N-Vinylpyrrolidone Units with Ammonium Perchlorate and Keto-RDX., *Chin. J. Polym. Sci.*, **31**, 1372-1381, 2013.
 13. Deng J., Wang X., Li G., and Luo Y., Effect of Bonding Agent on the Mechanical Properties of GAP High-Energy Propellant, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **42**, 394-400, 2017.
 14. Brzić S.J., Ušćumlić G.S., Dimić M.V., Tomić M., Rodić V.Ž. and Fidanovski, B.Z., Viscoelastic Behavior of Carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile)-based Composite Propellant Binder Containing Polyglycidyl-type Bonding Agent, *Hem. Ind. (Hemijaska Industrija)*, **70**, 547-556, 2016.