

# بررسی عوامل پیوندی پلیمری خنثی در پیشراندهای جامد مرکب نیترامینی و مواد منفجره پلاستیکی

محمدحسین کاوسی قاضلو<sup>۱</sup>، عباس کبریتچی<sup>۲\*</sup>

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

فناوری موسم)

\*Email: a.kebritchi@ippi.ac.ir

## چکیده

یکی از افزودنی‌های مهم پیشراندهای جامد مرکب (CSPs) و مواد منفجره‌ی 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 فرمولاسیون پیشراندهای جامد مرکب و مواد منفجره‌ی پلاستیکی با بایندر پلیمری خنثی افزوده می‌شوند. اما، برای فرمولاسیون پیشراندهای جامد مرکب و مواد منفجره‌ی پلاستیکی با بایندر پلیمری پرانرژی عوامل پیوندی رایج کوچک مولکول جوابگو نیست. عوامل پیوندی پلیمری خنثی (NPBAS)، دسته‌ای نوین از عوامل پیوندی می‌باشند که کاربرد آنها در فرمولاسیون‌های متشکل از بایندر قطبی و پرکننده‌های قطبی، است. در این تحقیق، ضرورت سنتز، بکارگیری عوامل پیوندی پلیمری خنثی، طراحی مولکولی، مکانیسم احتمالی برهمکنش آنها و نتایج تحقیقات انجام شده در این زمینه، ارائه شده است. مطالعات نشان داده است که بکارگیری NPBA در فرمولاسیون‌های با مشخصات بیان شده، با مقادیر به مراتب کمتر از مقدار عوامل پیوندی کوچک مولکول در فرمولاسیون‌های متداول، اثر اصلاحی قابل توجهی بر خواص مکانیکی دارد. به منظور اصلاح خواص مکانیکی پیشراندهای جامد مرکب، میزان اثرگذاری این روش (افزودن NPBA) که در حین فرایند تهیه‌ی فرمولاسیون انجام می‌شود، با اثرگذاری روش پرهزینه‌تر پیش‌پوشش دهی ذرات جامد (که قبل از فرایند تهیه‌ی فرمولاسیون انجام می‌شود)، قابل مقایسه و یا بهتر نیز بوده است.

کلید واژه‌ها: پیشراندهای جامد مرکب، مواد منفجره‌ی پلاستیکی، عوامل پیوندی پلیمری خنثی، خواص مکانیکی، بایندر پلیمری قطبی.

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد پیشرانه

<sup>۲</sup> دکترای مهندسی پلیمر، استادیار گروه مهندسی شیمی

# A Study for Neutral Polymeric Bonding Agents (NPBAs) in Nitramine Content Composite Solid Propellants (CSPs) and Plastic Bonded Explosives (PBXs)

Mohammad Hossein Kavosi Ghazloo and Abbas Kebritchi

Tehran, Imam Hossein Comprehensive University, Technical Department, Chemical Engineering Group (Science and Technology Center of Moosem)

## Abstract

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

**Keywords:** Composite Solid Propellants (CSPs), Plastic Bonded Explosives (PBXs), Neutral Polymeric Bonding Agents (NPBAs), mechanical properties, polar polymeric binder.

## ۱- مقدمه

پیشرانه‌های جامد مرکب، دسته‌ای از مواد پرانرژی غیرهمگن<sup>۱</sup> می‌باشند که مشکل از سوخت فلزی، اکسیدکننده، بایندر پلیمری و دیگر اجزا بوده و کاربردهای گسترده‌ای در صنایع شیمیایی، مهندسی شیمی و پیشران‌ها دارند. یکی از اجزای مهم این پیشرانه‌ها، ماتریس اتصال دهنده است که به عنوان شبکه‌ی برهم‌کنش، خواص مکانیکی پیشرانه‌ها را قابل اطمینان می‌سازد. یک ماتریس اتصال‌دهنده‌ی خوب، می‌تواند تمامیت هندسی اجزای پیشرانه را حتی به هنگام بکارگیری در شرایط دما و فشار بسیار زیاد، حفظ کند. عملکرد ضعیف ماتریس اتصال‌دهنده، به عنوان مثال گسست پیوند با پرکننده‌های جامد، تا حد زیادی به کارایی پیشرانه‌ها لطمه وارد می‌کند [۱]. چسبندگی خوب ذرات جامد و ماتریس پیوسته‌ی بایندر، برای دستیابی به خواص مکانیکی مطلوبی مانند استحکام کششی، مدول کشسانی و ازدیاد طول کافی در پیشرانه‌ی مرکب پخت شده، امری حیاتی است [۲]. به منظور اصلاح قابلیت اتصال و چسبندگی مناسب و مؤثر در پیشرانه‌های جامد مرکب، یک عامل پیوندی در طول فرآیند تهیه، به مخلوط افزوده می‌شود. این ماده، عاملی است که به سطح ذرات جامد، جذب شده و در هنگام پخت و از طریق واکنش با عامل پخت، ذرات جامد را به شبکه ماتریس رابری، متصل می‌کند [۲,۱]. از سال ۱۹۶۰ تا به حال، گستره‌ای از عوامل پیوندی نظیر آزیریدین، آلکانوآمین، پلی‌آمین

<sup>1</sup> Heterogeneous

و مشتقات آن‌ها، برای پیشرانده‌های بر پایه‌ی پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB)<sup>۱</sup> تولید شده است [۱]. اما امروزه عوامل پیوندی مناسب بسیار کمی برای استفاده در پیشرانده‌های جامد مرکب حاوی مواد پرکننده‌ی نیتروآمین و سیستم‌های بایندری پرانرژی در دسترس است. مفیدترین و عمومی‌ترین روش برای اصلاح چسبندگی پرکننده-ماتریس در پیشرانده‌های نیتروآمین با سیستم بایندر پرانرژی، استفاده از عوامل پیوندی پلیمری خنثی (NPBA)<sup>۲</sup> می‌باشد که توسط کیم<sup>۳</sup> در اواخر سال ۱۹۸۰ معرفی شده است [۲]. این عوامل پلیمری، دارای استخوان‌بندی آلیفاتیک در زنجیر خود هستند که شاخه‌های با طول متغیر و غنی از گروه هیدروکسیل به آن متصل است. این عوامل تمایل شدیدی به پرکننده‌های قطبی نشان می‌دهند. از طرفی دیگر، شاخه‌های جانبی غنی از گروه هیدروکسیل، با ماتریس بایندر برهم‌کنش داده و استحکام پیوند بین سطحی را ارتقا می‌دهند [۱].

وارد کردن یک عامل پیوندی بزرگ مولکول (پلیمری)، می‌تواند شرایطی را فراهم سازد که جذب سطحی مطلوبی روی سطح نیتروآمین اتفاق افتاده و همزمان، میزان حلالیت آن در ماتریس قطبی، به قدری باشد که فرآورش، امکان‌پذیر بوده و از طرفی دیگر، در طی پخت، به طور کامل در سیستم بایندر حل نشود. عاملیت‌های هیدروکسیل آویزان واکنش‌پذیر، از طریق کوپلیم‌شدن ملحق می‌شوند، و فرض بر این است که این عاملیت‌ها، هم برای ایجاد اتصالات عرضی و هم برای اتصال به بایندر، با عامل پخت ایزوسیاناتی واکنش می‌دهند که برای ایفای نقش آنها، بسیار مهم است [۲]. در منابع در دسترس، پژوهش‌های کیم، سرآغاز تحقیقات در زمینه‌ی این دسته از عوامل پیوندی است. وی در گزارش خود در سال ۱۹۹۰، کوپلیم‌ر اکریلونیتریل، متیل آکریلات و هیدروکسی اتیل آکریلات را تولید کرده و به عنوان یک NPBA مناسب در فرمولاسیون‌های حاوی پرکننده‌های نیتروآمین بارگیری شده در یک بایندر قطبی، به کار برده است. استحکام پیشرانده‌ی جامد مرکب تهیه شده توسط وی، به NPBA متناسب به کار رفته در آن نسبت داده شده است [۳]. در پژوهش دیگر کیم و همکاران در سال ۱۹۹۲، کوپلیم‌رهای خنثی اکریلونیتریل سنتز شده و در فرمولاسیون‌های با مشخصات بیان شده استفاده شده است [۴].

در پژوهش هونگ<sup>۴</sup> و همکاران در سال ۱۹۹۶، اثر کوپلیم‌ر متشکل از اکریلونیتریل و ۲-هیدروکسی اتیل آکریلات با کوپلیم‌ر متشکل از اکریلونیتریل، ۲-هیدروکسی اتیل آکریلات به علاوه‌ی متیل آکریلات، به عنوان NPBA در تقویت استحکام کششی پیشرانده، مقایسه شده است [۵]. در پژوهشی دیگر از کیم در سال ۱۹۹۹، یک NPBA در ترکیب یک PBX استفاده شده است [۶]. لندسم<sup>۵</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۰، کوپلیم‌ری از اکریلونیتریل، متیل آکریلات و ۲-هیدروکسیل آکریلات را به عنوان NPBA در ترکیب یک پیشرانده جامد مرکب بدون دود استفاده کرده‌اند [۷]. در پژوهش دیگر لندسم و همکاران در سال ۲۰۱۲، NPBA بر پایه‌ی اکریلونیتریل و متیل آکریلات و یک NPBA

<sup>1</sup> Hydroxyl-terminated polybutyldiene (HTPB)

<sup>2</sup> Neutral polymeric bonding agents (NPBA)

<sup>3</sup> Kim

<sup>4</sup> Hong

<sup>5</sup> Landsem

دیگر اصلاح شده بر پایه ی ۲-متوکسی اتیل آکریلات (OMe) سنتز و در پیشراندهای جامد مرکب بدون دود استفاده شده است [۲]. عامل پیوندی اصلاح شده، کوپلیمری از آکریلونیتریل، متیل آکریلات و ۲-متوکسی اتیل آکریلات بوده است [۸]. در پژوهش مین<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۴، ترپلیمری از آکریلونیتریل، هیدروکسیل آکریلات و آکریلیک اسید به عنوان NPBA، برای افزایش استحکام پیوند میان بایندر پلیمری و اکسیدکننده‌ها، در فرمولاسیون-های بر پایه ی GAP، استفاده شده است [۹].

## ۲- ویژگی‌های مولکولی عوامل پیوندی پلیمری خنثی

مسئله‌ی عمده در به دست آوردن یک عامل پیوندی خنثی و موثر برای مواد مرکب حاوی ذرات جامد قطبی نظیر HMX در ماتریس بایندر قطبی، تنظیم تمایل نسبی (RA)<sup>۲</sup> عامل پیوندی است که به صورت معادله‌ی ۱ تعریف می‌شود [۴]:

$$RA = \frac{\text{مقدار عامل پیوندی جذب شده روی سطح جامد (g/cm}^2\text{)}}{\text{غلظت عامل پیوندی در زیر مخلوط (g/cm}^3\text{)}} \quad \text{معادله‌ی (۱)}$$

هنگامی که ذرات جامد نیترامین، در زیرمخلوط<sup>۳</sup> پخش می‌شوند مولکول‌های مختلف موجود در زیرمخلوط به صورت رقابتی به سطح ذرات جامد جذب می‌شوند. برای موثر بودن عامل پیوندی، میزان RA عامل پیوندی باید بسیار بیشتر از پیش‌پلیمر یا نرم‌کننده باشد. با این حال، در صورتی که قطبیت زیرمخلوط‌ها 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 حل‌کننده‌ی جزئی ذرات HMX نیز شناخته شده‌اند. از این رو، باید قاعده‌ای به کاربرد که پارامترهای دیگری استفاده کند که آن پارامترها فقط مقدار RA عامل پیوندی را افزایش داده و RA نرم‌کننده و پیش‌پلیمر را تغییر ندهند. مولکول‌های اسیدی یا بازی خاصی، تمایل دارند خیلی آسان‌تر متحمل جذب سطحی شوند، ولی چنین مولکول‌هایی معمولاً برای پخت یا طول عمر بایندر حاوی گروه‌های نیتراتو، نیترو، و یا آزیدو مضر هستند. به عنوان مثال، افزودن مقدار کمی از یک آمین آروماتیک با قلیابیت پایین، می‌تواند موجب خود اشتعالی پیشراندهای پر انرژی نیترو گلیسرین (NG<sup>۴</sup>) در طول انبارداری در دمای ۵۰°C شود. طبق مطالعات انجام شده، اگر در این مواد مرکب، بزرگ مولکول‌های معینی به عنوان عوامل پیوندی استفاده شوند، می‌توانند نسبت به عوامل پیوندی کوچک مولکول، مزایای ذیل را داشته باشند [۴]:

<sup>1</sup> Min

<sup>2</sup> Relative affinity

<sup>3</sup> Submix: مخلوطی است که شامل پیش‌پلیمر، نرم‌کننده و عامل پیوندی است.

<sup>4</sup> Nitroglycerin

۱- بزرگ مولکول‌ها سطح فعال بیشتری نسبت به مولکول‌های کوچک ارائه می‌کنند.  
۲- نقاط جذب سطحی (قطعات رشته‌ای)<sup>۱</sup> بیشتری به ازای هر مولکول می‌تواند در امتداد زنجیر پلیمری ایجاد شود، بنابراین انرژی بین سطحی به ازای هر مولکول در سطح مشترک، به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.  
۳- تغییرات آنتروپی برای اختلاط درونی زنجیرهای پلیمری با زیرمخلوط (حلال)، به طور قابل توجهی کم‌تر از مولکول‌های کوچک است.

۴- در اصلاح مشخصه‌های حلالیت بزرگ مولکول‌ها در زیرمخلوط، انعطاف‌پذیری بیشتری وجود دارد و هر دو تغییرات آنتالپی و آنتروپی را می‌توان با زنجیره‌های پلیمری طولانی، کنترل کرد.

بر اساس مطالعات و گزارش‌های علمی، معیار توسعه‌ی یک عامل پیوندی برای مواد مرکبی که ذرات جامد قطبی در بایندهای قطبی حاوی گروه‌های نیتراتو و یا نیترو و یا هر دو، پراکنده شده‌اند (برای مثال؛ یک پیشرانده‌ی جامد مرکب پراثری که در آن یک زیرمخلوط قطبی، شامل یک پیش‌پلیمر خاتمه یافته با گروه OH و یک نرم‌کننده‌ی قطبی و دیگر اجزای مناسب است)، عبارت‌اند از:

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

۲- NPBA، حاوی چندین گروه هیدروکسیل به ازای هر مولکول باشد، به طوری که به منظور اتصال عرضی با ایزوسیانات برای ایجاد پوسته‌های سخت و سفت در اطراف ذرات جامد پراکنده کافی بوده و علاوه بر این تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل باقی بماند تا با بایندها، پیوند اولیه برقرار نماید [۴,۳].

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

۴- NPBA، در دمایی بالاتر از دمای فرآورش که در گستره‌ی حدود ۷۱-۲۷°C (ترجیحاً ۶۰-۳۲°C) است به صورت یکنواخت در زیرمخلوط توزیع شود، به طوری که یک تک‌فاز تشکیل دهد [۳].

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

۶- به منظور دستیابی به جذب سطحی بیشتر، ساختار پلیمر باید طوری طراحی شود که زیرمخلوط، نزدیک به حلال تنا  $\theta$  باشد [۴].

در صورتی که NPBA بتواند قبل از افزودن ذرات جامد، به طور یکنواخت در زیرمخلوط پخش شود، NPBA با یک وزن مولکولی بالا ترجیح داده می‌شود. به طور اجمالی می‌توان گفت؛ یک NPBA مؤثر باید طوری باشد که در

<sup>1</sup> Train segments

<sup>2</sup> TETHA

دمایی بالاتر از دمای اختلاط دوغاب، در زیرمخلوط حل شود ولی با کاهش دما به دمای اختلاط دوغاب، پس از توزیع ذرات جامد در زیرمخلوط، متحمل جدایی فاز شود. متناسب با معیارهای ذکر شده، بزرگ مولکولهای زیادی را می توان سنتز کرد. مثالها عبارتند از پلیمرهای حاوی یک یا چند گروه عاملی از قبیل نیترو، نیتراتو، سیانو، سولفون، آمید، سولفون آمید، آمیدهای استخلاف داری همچون آمیدهای سیانو اتیل دار شده<sup>۱</sup> و گروههای نمک آمونیوم [۴].

### ۳- مکانیسم عملکرد عوامل پیوندی پلیمری خنثی

عملکرد NPBA، به طور قابل توجهی به ریز ساختارهای آنها و برهم کنش های آنها با ماتریس پیوند یافته، وابسته است. فرض بر این است که گروههای عاملی موجود در زنجیر جانبی NPBA، می تواند به آسانی با بایندر واکنش دهد. علاوه بر این، حضور NPBA، یک لایه ی مدول بالایی را در اطراف اکسیدکننده ایجاد می کند که برهمکنش مستقیم در حین جدایش میان ماتریس بایندر و اکسیدکننده را حذف می کند [۱]. در یک پژوهش که تقویت اتصال پرکننده به بایندر، همراه با افزایش مدول اولیه در اثر افزودن مقدار کوچکی از NPBA به مواد مرکب پرانرژی نظیر HMX/PEG/NG مطالعه شده است، تمام شواهد تجربی نشان داد که پوسته های پلیمری پخت شده در اطراف ذرات HMX تشکیل می شوند و در طی پخت با ماتریس بایندر پیوند شیمیایی می دهند و بنابراین سبب افزایش مدول اولیه می شوند. همچنین، به نظر می رسد این پوسته ها، لایه های ضعیف و نرم اطراف ذرات را حذف می کنند و بنابراین در صورت استفاده از NPBA، تقویت مکانیکی ایجاد شده، منجر به افزایش طول بسیار بیشتری نسبت به حالت بدون NPBA می شود. افزودن NPBA محلول در بایندر، به پیش پلیمرهایی نظیر PEG<sup>۲</sup> دی ال که واکنش پخت آنها با یک ایزوسیانات آلیفاتیک چند عاملی (مانند N-3200)، منجر به تشکیل شبکه های بایندری می شود، یک شبکه ناهمگن سه بعدی شامل حوزه هایی با دانسیته ی اتصالات عرضی بسیار زیاد با زنجیرهای بسیار کوتاه میان اتصالات عرضی و زنجیرهای الاستیک متصل به آنها ایجاد خواهد کرد که در شکل ۱، تصویر شماتیک آن ارائه شده است [۱۰].

شکل ۱- واکنش شیمیایی NBPA و بایندر. (Nc<sup>⊛</sup>: تعداد اتم های کربن میان نقاط اتصال عرضی است) [۱۱].

به عبارت دیگر، فواصل بین زنجیر الاستیک میان نقاط اتصالات عرضی شبکه (الف در شکل ۱)، در اندازه ی دی ال های PEG خواهد بود اما به دلیل واکنش NPBA با ایزوسیانات، انبوهه هایی از زنجیرهای خیلی کوتاه (ب در شکل ۱)، خواهد داشت. این زنجیرهای خیلی کوتاه درون انبوهه ها در مقایسه با زنجیرهای منظم PEG دی ال، الاستیک نمی باشند. در واقع، این زنجیرهای کوتاه درون انبوهه ها ممکن است نقشی به عنوان نقاط درشت-اتصال عرضی منفرد دارای عاملیت های بالا داشته باشند. با وجود تشکیل این نقاط، در نهایت امر ثابت شده است که مکانیسم تقویت اتصال پرکننده

<sup>۱</sup> Cyanoethylate

<sup>۲</sup> Polyethylene glycol (PEG)

به ماتریس بایندر، از طریق اثرات بین سطحی صورت می‌گیرد و به دلیل افزایش کلی در دانسیته‌ی اتصالات عرضی بایندر نمی‌باشد [۱۰].

برای نمونه در یک پژوهش با بررسی برهمکنش یک NPBA دارای واحدهای N-وینیل‌پیرولیدین با اکسیدکننده‌های آمونیوم پرکلرات و کتو-RDX (K6)، با استفاده از طیف‌سنجی اشعه‌ی X فوتوالکترون (XPS) و طیف‌سنجی مادون قرمز عبوری فوریه (FTIR)، مشخص شده است که NPBA لایه‌ای از فیلم بر روی سطح اکسیدکننده‌ها تشکیل می‌دهد. طیف FTIR به همراه نتایج XPS نشان می‌دهد که علاوه بر جاذبه‌های وان‌دروالسی، پیوند هیدروژنی نقش بسیار مهمی در برهم‌کنش‌های NPBA و اکسیدکننده‌ها دارد. در مثال‌های AP+NPBA و K6+NPBA، شواهد ارائه شده‌ی طیف FTIR، نشان می‌دهد که پیوند هیدروژنی بین مولکولی میان یون NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 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 اکسیدکننده 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 واحدهای NPBA، نشان داده شده است [۱۲].

شکل ۲- ساختار NPBA [۱۳].

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

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، مولکول‌های آمونیوم پرکلرات و واحدهای موجود بر روی مولکول NPBA، پیوند هیدروژنی برقرار کرده‌اند. بر این اساس، این برهم‌کنش‌ها سبب جذب سطحی NPBA بر روی ذرات آمونیوم پرکلرات می‌شود.

شکل ۴- پیوند هیدروژنی فرضی میان K6 و واحدهای NPBA، (الف N- وینیل‌پیرولیدین، ب) اکریلونیتریل، ج) ۲-هیدروکسی-اتیل‌اکریلات، د) متیل‌اکریلات [۱۳].

در شکل ۴ نیز، پیوند هیدروژنی فرضی میان مولکول‌های K6 با هر یک از واحدهای NPBA، به صورت جداگانه نشان داده شده است که تأیید کننده‌ی جذب سطحی NPBA بر روی ذرات K6 است. بنابراین با توجه به تصاویر ۳ و ۴، در صورتی که NPBA با شبکه‌ی بایندر پیوند مناسبی برقرار سازد، نتیجه‌ی مطلوب حاصل از بکارگیری NPBA

<sup>1</sup> keto-RDX: (2-oxo-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclo-hexane): K6

در فرمولاسیون مورد نظر، تقویت اتصال اکسید کننده به شبکه‌ی بایندر خواهد بود که منجر به اصلاح قابل توجه خواص مکانیکی می‌شود.

#### ۴- ضرورت سنتز و به کارگیری عوامل پیوندی پلیمری خنثی

##### ۴-۱- فرمولاسیون پیشراندها

نیترآمین‌هایی مانند سیکلوتری‌متیلن نیترآمین (هگزوزن) (RDX)<sup>۱</sup> و سیکلوترامتیلن نیترآمین (اکتوزن) (HMX)<sup>۲</sup>، به عنوان اجزای اصلی پیشراندهای بدون دود هستند [۷،۲]. نیترآمین‌ها، برخلاف اکسیدکننده‌های دیگری همچون AP<sup>۳</sup> و AN<sup>۴</sup>، به لحاظ شیمیایی نسبتاً بی‌اثر بوده و بنابراین با عوامل پیوندی متداول واکنش‌ناپذیر هستند که منجر به مشخصه‌های مکانیکی ضعیف در پیشراندهای پخت شده می‌شوند. در فرمولاسیون‌های حاوی نیترآمین، به منظور دستیابی به یک موازنه‌ی اکسیژن رضایت‌بخش و ایمپالس‌ویژه‌ی به اندازه کافی بالا، از بایندرهای پرانرژی و اغلب به همراه نرم‌کننده‌های پرانرژی استفاده می‌کنند. افزودن نیترآمین‌ها در این پیشراندها، مسائل چسبندگی ذرات و ماتریس بایندر را به‌طور قابل توجهی پیچیده می‌سازد. برخلاف سیستم‌های پلی‌بوتادی‌انی استاندارد، بایندرهای پرانرژی و نرم‌کننده‌ها؛ ترکیبات قطبی با سطح انرژی بالاتری هستند و قدرت حل شوندگی ترکیبات قطبی (پرکننده‌ها، عوامل پیوندی و ...) را افزایش می‌دهند. مسئله‌ی دیگر، به سختی نرم شدن سیستم‌های بایندری پرانرژی است. بنابراین عوامل پیوندی قطبی مایعی مانند تپانول، خیلی آسان‌تر و اغلب به‌طور کامل در ماتریس بایندری حل می‌شوند که به‌طور بالقوه، چسبندگی به سطوح ذره را نسبت به سیستم‌های غیر قطبی، مشکل‌تر می‌کند. از آنجایی که سطوح بلوری نیترآمین‌ها نسبت به ترکیبات پیشراندهای متداول، از نظر شیمیایی واکنش‌ناپذیر هستند و ایجاد کردن فعل و انفعالات کووالانسی ویژه در بین ذرات نیترآمین و عامل پیوندی بسیار مشکل‌تر بوده و یا حتی وجود ندارد، اتصال نیترآمین‌هایی مانند RDX یا HMX با استفاده از عوامل پیوندی قطبی مانند تپانول در بایندرهای پرانرژی مانند GAP<sup>۵</sup>، بسیار دشوار است. بنابراین، به‌طور کلی سیستم‌های پیشرانده این‌چینی، با عوامل پیوندی معمول، خواص مکانیکی ضعیفی نشان می‌دهند [۷، ۱۱، ۱۳-۱۴].

به‌منظور غلبه بر مشکلات چسبندگی در پیشراندهای بدون دود برپایه نیترآمین، دو نوع خط سیر کلی در تحقیقات دنبال می‌شود. اولین آنها، فرآیند پیش‌پوشش دهی<sup>۶</sup> است، که در آن، ذرات نیترآمین را در مرحله‌ای جداگانه و پیش از تهیه‌ی پیشرانده، پوشش می‌دهند. پوشش‌های این‌چینی، باید ذرات نیترآمین را به‌طور کامل با پوسته پلیمری تا حد زیاد اتصال عرضی یافته و سفت که چسبندگی به ماتریس بایندر را نسبت به سطح نیترآمین‌های بدون پوشش تقویت می‌کند،

<sup>۱</sup> Hexogen, Cyclotrimethylene trinitramine (RDX)

<sup>۲</sup> Octogen, cyclotetramethylene tetranitramine (HMX)

<sup>۳</sup> Ammonium perchlorate (AP)

<sup>۴</sup> Ammonium nitrate (AN)

<sup>۵</sup> Glycidyl Azide Polymer (GAP)

<sup>۶</sup> Precoating



پوشاند. هرچند روش های پیش پوشش دهی، آشکارا چسبندگی تقویت شده ذرات نیتراآمین و ماتریس الاستومر را بهبود می دهند، با این وجود به عنوان یک گام فرآوری جداگانه و اضافی (پیش پوشش دهی)، برای عمده ای اجزای مورد نیاز پیشرانه (همچون نیتراآمین ها)، غیر کاربردی هستند [۷].

خط سیر دیگری از تحقیقات برای افزایش خواص مکانیکی فرمولاسیون های پیشرانه ی بدون دود بر پایه عامل پیوندی کلاسیک فوق الذکر؛ تلاش در جهت غلبه بر محدودیت های عوامل پیوندی معمول در این سیستم های پیشرانه ی قطبی می باشد. عوامل پیوندی پلیمری خنثی، عوامل پیوندی هستند که برای غلبه بر این مشکلات چسبندگی در فرمولاسیون های حاوی نیتراآمین ها در سیستم های بایندری قطبی، توسعه یافته اند [۷].

#### ۲-۴- فرمولاسیون مواد منفجره ی پلاستیکی

در بسیاری از فرمولاسیون های مواد منفجره پلاستیکی (PBX)<sup>۱</sup>، به منظور دستیابی به استحکام کششی بالا، از عوامل پیوندی (عوامل مرطوب ساز<sup>۲</sup>)، استفاده می کنند. این عوامل پیوندی قطبی، برای پرکننده های قطبی مانند HMX و RDX و بایندرها ی غیر قطبی مانند پلی بوتادی ان و پلی پروپیلن گلیکول (PPG)<sup>۳</sup>، مزایای بسیار زیادی دارند. در صورتی - که بایندر غیر قطبی باشد، این مولکول های کوچک قطبی، به راحتی جذب سطح ذرات جامد قطبی می شوند. بنابراین، از آنجا که این عوامل پیوندی قطبی در زیر مخلوط قطبی بسیار انحلال پذیر هستند برای سیستمی که در آن یک پرکننده ی قطبی مانند HMX، در بایندر قطبی (مانند؛ بایندر پراثرژی حاوی نرم کننده ی نیترو و نیتراتو) توزیع شده است، تأثیر اصلاحی قابل توجهی ندارند. برخی از ذرات جامد حتی ممکن است به دلیل حلالیت اندک در نرم کننده ی قطبی، تا حدودی نرم تر شوند. بنابراین، به محض تغییر شکل ناگهانی، جدایش دانه ای<sup>۴</sup> یا چوب خط برداشتن<sup>۵</sup> اتفاق افتاده و منجر به افت قابل توجه در استحکام کششی ماده ی منفجره می شود. جدایش دانه ای، بر بسیاری از خواص یک ترکیب منفجره، همچون حساسیت و خاصیت انفجاری، اثر منفی می گذارد. حفره های ایجاد شده بین ذرات نیتراآمین و بایندر در اثر جدایش دانه ای، سبب تمرکز تنش و ایجاد ترک در بایندر، در امتداد ذرات پرکننده می شوند. در صورتی که این حفره ها، به وسیله ی ضربه یا یک موج شوک، تحت فشار بی دررو قرار گیرند، به عنوان مکان های اشتعال نیز عمل می کنند. جدایش دانه ای و چسبندگی ضعیف بایندر - پرکننده، استحکام کششی و فشاری مواد منفجره را نیز کاهش داده و خواص مکانیکی را ضعیف می کند. از آنجایی که در PBX ها، همانند پیشرانه ها، استحکام مکانیکی و خواص ازدیاد طول مناسب اهمیت زیادی دارد و جدایش دانه ای اثر مخربی بر این خواص می گذارد [۶]، استفاده از عوامل پیوندی پلیمری خنثی در فرمولاسیون آنها نیز یک ضرورت به نظر می رسد.

<sup>۱</sup> Plastic bonded explosive (PBX)

<sup>۲</sup> Wetting Agents

<sup>۳</sup> Polypropylene glycol (PPG)

<sup>۴</sup> Dewetting

<sup>۵</sup> Blanching