

بررسی عوامل پیوندی و روش‌های سنتز عوامل پیوندی آزیریدینی

سیدحسین موسوی^۱، محمد جواد تقی‌زاده^۲، سید مجتبی موسوی^{۳*}

۱- کارشناس ارشد ۲- مربی ۳- دانشیار

دانشگاه جامع امام حسین(ع)

*Email: smmoosavi26@gmail.com

(تاریخ وصول: ۹۵/۱۱/۲۳، تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۶)

چکیده

عوامل پیوندی یکی از مهمترین افزودنی‌های موردنیاز در تولید پیشراندهای جامد مرکب می‌باشند. این ترکیبات به منظور افزایش چسبندگی میان رزین پلیمری و اکسیدکننده بکار می‌روند. این مواد باعث بهبود خواص مکانیکی- فیزیکی و افزایش در بارگذاری جامد پیشراندها نیز می‌شوند. برخی از عامل‌های پیوندی به‌عنوان عامل پخت نیز در بعضی از پلیمرها نقش ایفا کرده و با ایجاد اتصالات عرضی باعث شبکه‌ای شدن ماتریس پلیمری نگهدارنده اجزاء (رزین) می‌شوند. یکی از موادی که تلاش بسیاری در کاهش هزینه‌های تولید آن به‌عنوان ماده حد واسط در صنایع گوناگون می‌شود، آزیریدین‌ها هستند. کاربرد این ماده در صنایع دفاعی در پیشرانده جامد موشک‌های دوربرد قابل ملاحظه است. در این مطالعه ضمن بررسی انواع عوامل پیوندی به بررسی روش‌های سنتز آزیریدین‌ها به‌عنوان جزء اصلی تشکیل‌دهنده عوامل پیوندی آزیریدینی HX-752 و MAPO پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: پیشرانده، عامل پیوندی، آزیریدین، HX-752، MAPO.

Study of Bonding Agents and Methods for Synthesis of Aziridine Bonding Agents

H. Moosavi¹, M. J. Taghizadeh², S. M. Moosavi^{3*}

Imam Hossein University, Tehran

(Received: 02/11/2017, Accepted: 05/27/2017)

Abstract

One of the most important required additives in production of composite solid propellants are bonding agents. These compounds are used in order to increase the adhesion between the polymer resin and the oxidizer and also to enhance the physical and mechanical properties and to improve the solids loading of propellants. In some cases, the bonding agents also play a role as a curing agent by crosslinking with the polymer matrix (resin). Aziridines are used as an intermediate in different industries and one of the compounds that recently has attracted many attentions in order to reduce its production cost. This compounds are mainly applied in the defence industries as solid fuel missiles. In this study, bonding agents and different methods for synthesis of aziridines as main component of aziridine bonding agents, HX-752 and MAPO, are investigated.

Key words: Propellant, Bonding Agent, Aziridine, HX-752, MAPO.

۱- مقدمه

عوامل پیوندی باعث تقویت برهم‌کنش میان ذرات جامد و بایندر می‌شوند. این برهم‌کنش به‌وسیله واکنش و یا جذب ثانویه بین مولکولی اتفاق می‌افتد. عوامل پیوندی دارای نقش قوی کردن سطح میان ذرات جامد اکسیدکننده و بایندر، کاهش جدایش، خواص مکانیکی پیش‌ران را افزایش می‌دهند و می‌توانند باعث کاهش پیدایش شکاف‌ها روی سطح پیش‌ران‌ها شوند و همچنین باعث افزایش مقاومت در برابر رطوبت و کاهش شکنندگی در پیش‌ران‌ها می‌شوند [۱]. یکی از مهمترین راه‌ها برای جلوگیری از شکستن یا ترک‌خوردگی و افزایش خواص فیزیکی - مکانیکی پیش‌ران، استفاده از عوامل پیوندی است. عوامل پیوندی یا عوامل اتصال از نوع عوامل با سطح فعال هستند که بر روی ذرات جامد جذب شده و یک پوشش خیلی نازک روی سطح ذرات اکسیدکننده ایجاد می‌کنند. این پوشش پلیمری به گروه‌های فعال اجازه می‌دهد که اتصالات شیمیایی با ذرات برقرار کنند یعنی عوامل پیوندی از طریق پیوندهای اولیه و ثانویه سبب به وجود آمدن اتصال بین کریستال‌های اکسیدکننده و بایندر شده و با این عمل سبب بهبود اتصال بایندر و اکسیدکننده می‌گردند [۲-۴].

یک عامل پیوندی خوب باید دارای خصوصیات زیر باشد [۲-۴]:

- ۱- تجمع ناپذیری
- ۲- توانایی انجام واکنش شبکه‌ای با عوامل پخت، ایجاد پیوندهای عرضی
- ۳- تشکیل لایه نازک و محکم در اطراف ذرات جامد
- ۴- داشتن گروه‌های فعال به حد کافی
- ۵- بهبود پیوند ذرات جامد و بایندر
- ۶- پایداری پیش‌ران با از بین بردن ناخالصی‌های فلزی
- ۷- بالا بردن میزان بار جامد در پیش‌ران
- ۸- بهبود فرایند تولید و ساخت پیش‌ران

۲- ضرورت استفاده از عوامل پیوندی

با پیشرفت و توسعه پیش‌ران جامد مرکب، برای بهبود خصوصیات مکانیکی و طول عمر، ضرورت استفاده از عامل پیوندی به‌عنوان مهمترین فاکتور فناوری پیش‌ران، رشد کرد. اجزا اصلی پیش‌ران جامد شامل: اکسیدکننده، سوخت فلزی و بایندر پلیمری هستند. وجود ذرات جامد AP و AI در کامپوزیت پیش‌ران ممکن است باعث جدایش شود. برای جلوگیری از جدایش، برهم‌کنش میان بایندر و اکسیدکننده ضروری است. عامل پیوندی با تولید پیوند شیمیایی و جذب فیزیکی میان بایندر و اکسیدکننده از جدایش جلوگیری می‌کند و باعث بهبود خواص مکانیکی و طول عمر می‌شود [۵و۶].

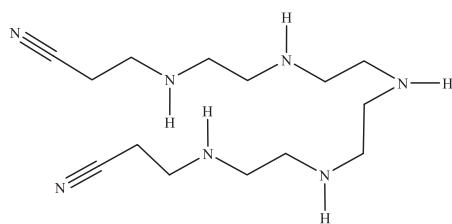
۳- انواع عوامل پیوندی استفاده شده در پیش‌ران‌ها

عوامل پیوندی از عوامل کاربردی ضروری در پیش‌ران‌ها هستند و خواص ویژه دارند مانند مقدار کم و انتخاب پذیری بالا و تأثیرات مهم عوامل پیوندی شامل: جلوگیری از جدایش، تقویت پیوند میان ذرات اکسیدکننده و بایندر، بهبود پخت در دمای بالا و خواص مکانیکی در دمای کم باعث شده است تا عوامل پیوندی در پیش‌ران‌ها از اهمیت زیادی برخوردار باشند و از اجزاء کلیدی یک پیش‌ران به حساب بیایند. اوبرت^۱ نتیجه گرفت که عوامل پیوندی به‌وسیله تشکیل یک لایه مقاوم در برابر پارگی، اطراف ذرات پراکنده عمل می‌کنند، بنابراین از پوست انداختن جلوگیری می‌کنند. عوامل پیوندی زیادی تاکنون گزارش شده‌اند و درباره مکانیسم عمل آن‌ها، مطالعات آزمایشگاهی کافی صورت گرفته است که در ادامه به معرفی انواع آن پرداخته می‌شود [۳و۷].

۳-۱- پلی آمین

یک دسته از عوامل پیوندی پلی آمین‌ها هستند که تترا پنتامین آکریلو نیتریل گلیسیدول (تپانول^۲) و سیانو آکریلایتد تترا اتیلن پنتامین (تپان^۳) دو نمونه از آن‌ها هستند. تپانو تپانول به‌عنوان عوامل پیوندی برای پیش‌ران‌های بر پایه HTPB پخت شده با ایزوسانات عمل می‌کنند که خواص مکانیکی آن‌ها را بهبود می‌بخشند.

این دو ترکیب با AP کئوردینه می‌شوند. با این حال استفاده از این عوامل پیوندی باعث بروز مشکلاتی در فرمولاسیون پیش‌ران می‌شود. تپانول در حضور AP مقدار قابل توجهی آمونیاک تولید می‌کند و این نیازمند مخلوط کردن پیش‌ران تحت خلأ می‌باشد علاوه بر آن، اغلب ۲۴ ساعت یا بیشتر وقت لازم است تا به‌طور کافی آمونیاک از سیستم‌های تپانول و تپان حذف شود [۸]. این امر به طور قابل توجهی زمان فرآیند کردن پیش‌ران و قیمت را افزایش می‌دهد. ساختار عامل پیوندی تپان در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار عامل پیوندی تپان [۸].

۳-۲- نمک‌های آمین

بعضی از عوامل پیوندی استفاده شده در پیش‌ران بر پایه HTPB در

1- Oberthe
2- Tepanol
3- Tepan

قالب‌گیری و پخت شدن در دمای محیط صورت گیرد. از دیگر فواید این عوامل پیوندی می‌توان جلوگیری از ترک خوردن یا احتراق نامطلوب پیشرانه، خواص تنش-کرنش مناسب، عدم تولید آمونیاک در طول مخلوط شدن و کاهش ویسکوزیته مخلوط نهایی نام برد.

اعتقاد بر این است که بازهای شیف به‌وسیله برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک جزئی (گروه‌های C=N بارهای جزئی $\pm\delta$) با AP آن را جذب می‌کنند و در یک صف قرار می‌گیرند. باز شیف ممکن است شامل بنیان هیدروکسیل یا آمین باشند که این گروه‌های عاملی مکانیسم اتصال خوبی را برای عوامل پیوندی و AP جامد در ماتریس بایندر فراهم می‌کنند. همچنین بنیان هیدروکسیل با ایزوسیانات واکنش می‌دهد [۱۱].

۳-۴- تترا آلکیل تیتانات‌ها

یک ترکیب آلی تیتانیوم با فرمول عمومی $Ti(OR)_4$ یک تیتان استر یا تیتان، است که R در آن یک گروه آلکیل است. وقتی حدود ۰/۱ تا ۱ درصد وزنی از پیشرانه‌های ترموپلاستیک و یا پیشرانه‌هایی که در آن بایندر اصلی کوپلیمر بلوکی استاتین-داین و اکسیدکننده آمونیوم پرکلرات است، از این ترکیب به‌عنوان عامل پیوندی اضافه شود، خواص مکانیکی این قبیل پیشرانه‌ها را خیلی زیاد بهبود می‌بخشد [۱۲].

۳-۵- فروسن‌ها

ترکیبات ۱،۱-دی فروسندیل دی اتیلیدین بیس (تیوکربونو هیدرازید)، ۱،۱-دی استیل دی سمی کاربازون، ۲،۱-دی استیل فروسن پارا نیترو بنزوئیل هیدرازون و پارا-تولون سولفونیک اسید، استیل فروسن بنزوئیل هیدرازون، فروسندیل دی اتیلیدین دی هیدرازید، به‌عنوان عوامل پیوندی و بهبوددهنده‌های سرعت سوزش برای سیستم‌های HTPB/AP می‌باشند. همچنین استحکام کششی و درصد افزایش طول به‌طور قابل توجهی افزایش نشان می‌دهد. این عوامل پیوندی اثر نامطلوبی روی ویسکوزیته در طول فرآیند ندارند [۱۳]. همچنین ۱،۱-فروسن دی کربونیل-بیس- (متیل آزیریدین) به‌صورت یک ترکیب جدید آسیل آزیریدینیل فروسن سنتز شده است که هم به‌عنوان کاتالیست سرعت سوزش و هم عامل پیوندی برای پیشرانه‌های HTPB/AP کاربرد دارد [۱۴].

همچنین ترکیب ۱،۱-بیس (تری متیل سیلوکسی متیل) فروسن یک عامل پیوندی خوب برای سیستم کامپوزیت HTPB/AP به‌شمار می‌رود و در این ترکیب سیلیس‌های مرکزی جایگاه‌های پیوندی فعال هستند. این عامل پیوندی در یک سیستم با ۷۰ تا ۸۵ درصد AP و ۱۵ تا ۲۰ درصد HTPB یا CTPB به کار می‌رود [۷].

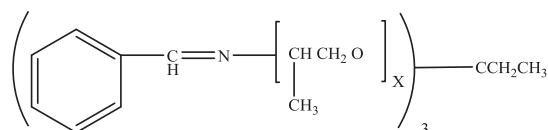
۳-۶- عوامل پیوندی برای نیترو آمین‌ها

اخیراً به این نکته توجه شده است که از نیترو آمین‌ها به دلایل مزایای آن‌ها به‌عنوان اکسیدکننده پیشرانه استفاده شود. اولاً نیترو آمین‌ها

بایندر پلی‌استر به‌عنوان عوامل پیوندی عمل نمی‌کنند. نمک‌های آمین به‌عنوان عوامل پیوندی برای پیشرانه‌های جامدی هستند که در آن‌ها از بایندر پلی‌استر استفاده شده است [۹]. استفاده از نمک آمین به‌عنوان عوامل پیوندی که از پیش واکنش یک عامل پیوندی آمین با یک نمک آمونیوم تشکیل می‌شود، باعث کاهش تولید آمونیاک در طول مخلوط کردن و همچنین کاهش مدت زمان مخلوط شدن می‌شود. نمک‌های آمین هنگامی که به‌خوبی در یک ترکیب پیشرانه که در آن از بایندر پلی‌استر استفاده شده پخش شود، خواص مکانیکی پیشرانه را بهبود می‌بخشد. وقتی که پخش شدن خوب باشد (شبهه به حل شدن) نمک آمین به سطوح اکسیدکننده آمونیوم کوبیده می‌شود و سپس با بایندر واکنش می‌دهد. بنابراین، ماتریس اکسیدکننده نمک آمونیوم-بایندر، به‌طور شیمیایی استحکام پیدا می‌کند [۱۰]. این ترکیبات برای سیستم AP/PU استفاده می‌شود. به‌عنوان یک نمونه، می‌توان به ۳،۲-دی هیدروکسی پروپیل بیس- (۲-سیانواتیل) آمین اشاره کرد. ۲۵/۰٪ از این ترکیب می‌تواند پیوند قوی میان پرکننده و بایندر را حاصل کند و باعث افزایش ضریب منحنی تنش-کرنش شود. یک عیب این گروه از مواد این است که خیلی بازی هستند و در طی مخلوط کردن با AP آمونیاک تولید می‌کنند. بخارهای آمونیاک سمی و خطرناک هستند و یک عیب دیگر زمان مخلوط کردن طولانی‌تر و قابلیت حل شدن کم‌تر است. برای جلوگیری از این معایب نمک‌های آمین از مخلوط تترا اتیل پنتامین-آکریلونیتریل (تپان) با نمک‌های آمونیوم می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [۷].

۳-۳- بازهای شیف

بازهای شیف دسته‌ای از آمین‌ها هستند که از واکنش یک آمین یا آمونیاک با گروه کربونیل آلدهید یا کتون به دست می‌آیند. این واکنش منجر به تشکیل یک مولکول با گروه C=N می‌شود. اگر از آمونیاک استفاده شود مولکول ناپایدار است ولی اگر از آمین نوع اول استفاده شود، پایدارتر می‌شود. به‌طور کلی، آلدهیدهای آروماتیک با آریل آمین‌ها، ایمین‌های پایدار می‌دهند. ساختار عامل پیوندی مربوط به آن‌ها در شکل (۲) آورده شده است [۱۱].



شکل ۲- ساختار باز شیف [۱۱].

باید توجه داشت که، کنترل دمای مخلوط کردن برای تأثیر جذب سطحی عامل پیوندی روی ذرات اکسیدکننده مهم است. عامل پیوندی باز شیف، وقتی با بایندر HTPB، عامل پخت ایزوسیانات که نسبت NCO/OH در محدود ۰/۸ تا ۰/۹ می‌باشد و یک کاتالیست پخت استفاده شوند به پیشرانه اجازه می‌دهند تا مخلوط شدن،

بالایی نیاز دارند تا در دماهای خیلی کم، گرین در مقابل اشتعال مقاومت کند. بنابراین خواص موردنیاز پیشراشه تفنگی هم توسط جدایش تحت تأثیر قرار می‌گیرد. مشکل جدایش ضرورتاً برای سیستم AP-بایندر حل شده است. ترکیباتی مانند آزریدین‌ها به‌طور گسترده‌ای برای بهبود چسبندگی میان آمونیوم پرکلرات و بایندر مورد استفاده قرار گرفتند. متأسفانه ترکیبات کمی برای بهبود چسبندگی میان نیتراآمین-بایندر شناسایی شده‌اند. این دسته از ترکیبات هنوز جای زیادی برای تحقیق و توسعه دارند[۱۷].

۳-۷- عوامل پیوندی پلیمری خنثی (NPBA)

در پیشراشه‌هایی با بایندهای غیرقطبی، عوامل پیوندی مانند نمک‌های آمین و دانتوکول که جزء عوامل پیوندی قطبی می‌باشند، به سرعت دستخوش جذب سطحی روی ذرات جامد قطبی می‌شوند. اما در سیستمی که از بایندهای قطبی مانند نرم‌کننده‌های نیترو و نیتراتو استفاده می‌شود، این عوامل پیوندی زیاد مؤثر نیستند برای این نوع کامپوزیت‌ها عوامل پیوندی باید دارای معیارهای زیر باشند:

- ۱- NPBA^۱ باید خنثی و پلیمری باشد.
 - ۲- NPBA باید محتوی گروه‌های هیدروکسیل زیادی در هر مولکول باشد، بنابراین گروه‌های هیدروکسیل، برای اینکه با ایزوسیانات دستخوش پیوند عرضی شود و همچنین با ماتریس بایندر پیوند تشکیل دهد، به اندازه کافی در دسترس باشد.
 - ۳- NPBA باید دارای تمایل زیادی برای جذب ذرات جامد باشد[۱۸]. NPBA به طور میانگین ۳ تا ۱۰۰ گروه OH در هر مولکول داشته و وزن مولکولی ترجیحاً در محدوده ۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ را دارا می‌باشد[۱۹].
- افزایش حدود ۰/۲ درصد وزنی از NPBA به پرکننده HMX و بایندر PEG، استحکام را در مقایسه با نمونه‌های بدون NPBA حدود ۵ برابر افزایش می‌دهد. همچنین استحکام پرکننده به‌دست‌آمده به‌وسیله NPBA در پیشراشه‌های پرانرژی بسیار بالاتر از مواردی است که در آن‌ها از نیتروسولولز یا دیگر عوامل پیوندی استفاده شده است. همچنین وقتی که در ترکیب پیشراشه، نیتروسولولز به‌وسیله NPBA به‌عنوان عامل پیوندی جایگزین شود، افزایش قابل توجهی در مدول اولیه و تنش مشاهده می‌شود. درحالی‌که، در تراکم و حساسیت به سایش تغییراتی مشاهده نمی‌شود. این نشان‌دهنده این است که پوسته سختی اطراف ذرات تشکیل شده است. به‌علاوه درجه استحکام پرکننده دست‌یافته شده به‌وسیله NPBA در پیشراشه‌های پرانرژی به مراتب بهتر از اضافه کردن مقادیر کم از NPBA تازه گسترش‌یافته به پیشراشه‌های پرانرژی نظیر کامپوزیت HMX/PEG/NG باعث تقویت پرکننده می‌شود[۲۰].

به‌طور جزئی به‌منظور رسیدن به ایمپالس ویژه^۱ بالا به کار می‌روند. ثانیاً نیتراآمین‌ها به‌عنوان اکسیدکننده پیشراشه‌ها برای کاهش دود و جذب کم مادون‌قرمز گازهای پیشراشه به‌کاربرده می‌شوند. به‌هرحال این تأیید شده که اضافه کردن نیتراآمین‌ها در پیشراشه‌ها قدرت مکانیکی را کاهش می‌دهد و دلیل آن این است که قدرت پیوند میان ذرات نیتراآمین و بایندر HTPB کمتر از قدرت پیوند میان ذرات AP و بایندر HTPB است برای مثال موقعی که ماپو به پیشراشه نیتراآمین با بایندر HTPB اضافه می‌شود خواص مکانیکی کاهش می‌یابد.

در جستجوی پارامترهای چسبندگی دو نوع برهم‌کنش اسید-باز و پیوند هیدروژنی برای RDX گزارش شده است. در پیوند هیدروژنی اتم‌های قطبی اکسیژن گروه نیتراآمین با ترکیبات حاوی هیدروکسیل یا گروه‌های آمین، پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند. برای جذب اسید-باز گروه‌های نیتراآمین به‌عنوان اسید لوئیس عمل می‌کنند. ترکیباتی که عناصر با اوربیتال خالی دارند، جفت الکترون ناپیوندی نیتروژن را جذب می‌کنند. بیشترین پارامتر چسبندگی اسید-باز گزارش شده به جذب میان RDX و جفت الکترون‌های روی نیتروژن آلی در ترکیباتی مانند آمین‌ها بستگی دارد. به‌هرحال گزارشات نشان می‌دهد که خیلی از این پارامترهای چسبندگی با RDX ناسازگار هستند. استفاده از این ترکیبات ممکن است خواص مکانیکی را بهبود دهند اما پایداری شیمیایی آن‌ها به مقدار زیادی کاهش می‌یابد.

در سال‌های اخیر استفاده از مواد منفجره نیتراآمین RDX و HMX به‌عنوان پرکننده مورد استفاده زیادی قرار گرفته است[۱۵]. در فرمولاسیون پیشراشه‌های موشک در حال حاضر به‌طور فزاینده‌ای از نیتراآمین- پلیمر که دارای ایمپالس ویژه بالا و دود کم در موقع احتراق می‌باشد استفاده می‌شود[۱۶].

ترکیب نیتراآمین- پلیمر متحمل یک مشکل شناخته‌شده به‌عنوان جدایش می‌شود و در آن‌ها چسبندگی میان کریستال نیتراآمین و بایندر قوی نیست و می‌تواند تحت فشار دچار شکست بشود. جدایش، اثرات معکوس روی خیلی از خواص از مواد منفجره شامل حساسیت و قابلیت انفجار دارد. حساسیت و انفجارپذیری می‌تواند همچنین به خاطر خلل و فرجی که در اثر جدایش میان نیتراآمین و بایندر ایجاد شده است افزایش یابد.

همچنین خواص مکانیکی با جدایش ضعیف‌تر می‌شوند. چسبندگی ضعیف میان پرکننده- بایندر، میزان کشش^۲ مواد کامپوزیت را کاهش می‌دهد که این جدایش اثرات زیان باری دارد.

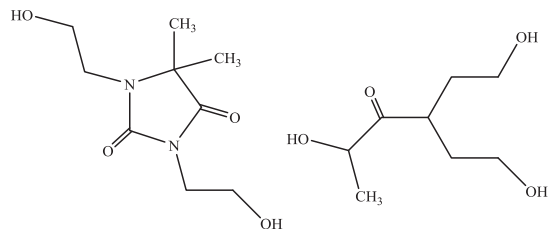
نتیجه دیگر جدایش، کاهش مقاومت ویژه می‌باشد. خلل و فرج تشکیل شده به‌وسیله جدایش باعث می‌شود افزایش فشار در نزدیکی ذرات پرکننده و بایندر ایجاد ترک و شکاف بیشتری کند. پیشراشه‌های تفنگی که در آن‌ها از نیتراآمین استفاده شده است به مقاومت ضربه

3-Neutral Polymeric Bonding Agent

1- Specific Impulse
2- Elongation

گروه هیدروکسی فعال قطبی می‌باشند. مزایای این دسته از عوامل پیوندی، تشکیل پیوند هیدروژنی قوی با اجزای پیشرانه (پیش پلیمر) می‌باشد که موجب استحکام پیشرانه می‌گردد. از جمله عوامل پیوندی پلی ال می‌توان به بیس (سیانواتیل) - دی هیدروکسی پروپیل آمین، بیس (هیدروکسی اتیل) - گلیکول آمید، بیس (هیدروکسی اتیل) لاکتامید و ۳،۱- بیس (هیدروکسی اتیل) ۵،۵- دی متیل هیدانتوین اشاره کرد.

یکی از مشکلات استفاده از عوامل پیوندی از نوع پلی ال این است که دی ایزوسیانات‌ها با هیدروکسیل‌های پیش پلیمرهای از نوع پلی بوتادین، خیلی سریع‌تر از هیدروکسیل‌های عوامل پیوندی واکنش می‌دهند. بنابراین ایزوسیانات کمتری با عامل پیوندی واکنش می‌دهد که این امر باعث به وجود آمدن پیوند ضعیف بایندر با ذرات اکسیدکننده می‌شود. واکنش همه هیدروکسیل‌های بایندر مطلوب نیست، زیرا این امر باعث می‌شود بایندر کاملاً شبکه‌ای شود. یک راه حل برای این مشکل این است که از یک بایندر با یک مونو ایزوسیانات استفاده شود که در نتیجه شبکه‌ای شدن محدود می‌شود (شکل ۴) [۲۳].



شکل ۴- ساختار تعدادی از پلی اول‌ها [۱۹].

۳-۱۰- ایزوسیانات‌ها

ایزوسیانات‌های جانشین شده در موقعیت‌ها ۵،۳،۱ عامل‌های پیوندی عمومی هستند که پیوندهایی را با سطح کریستال‌های اکسیدکننده و بایندر یک پیشرانه تشکیل می‌دهند. ایزوسیانات‌ها دسته‌ای از عوامل پیوندی هستند که برهمکنشی بین مواد پرکننده و رزین برای تشکیل یک ماده کامپوزیت فراهم می‌کنند این مواد همچنین برای پیوند در پیشرانه مناسب هستند و به دلیل آنکه برهمکنشی بین پرکننده (اکسیدکننده) و رزین (بایندر) ایجاد می‌کنند، کامپوزیتی تحت عنوان پیشرانه کامپوزیت تشکیل می‌دهند [۲۴].

۳-۱۱- آزیریدین‌ها

یک دسته مهم دیگر از عوامل پیوندی آزیریدین‌ها هستند. آزیریدین‌ها به دلیل اینکه با نیتروآمین‌ها نمی‌توانند پیوند مناسب برقرار کنند، محدود به پیشرانه‌های AP می‌شوند. آزیریدین ذرات جامد را به صورت کپسول احاطه می‌کند. این عمل به خوبی روی اکسیدکننده‌های

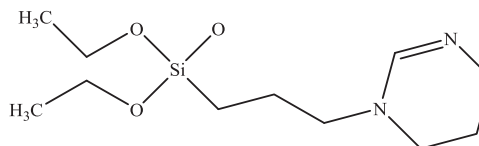
استفاده از عوامل پیوندی اسیدی یا بازی ممکن است منجر به جذب سطحی سریع‌تر شوند اگرچه، انحراف از خنثی بودن اغلب باعث پخت ضعیف و یا زیان رساندن به پایداری اجزاء بایندر می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که ماکرو مولکول‌های مشخص، اگر به‌عنوان عامل پیوندی برای کامپوزیت‌ها استفاده شوند نسبت به مولکول‌های کوچک فواید زیر را دارند:

- ۱- ماکرو مولکول‌ها به مراتب سطح فعال بیشتری نسبت به مولکول‌های کوچک دارند.
- ۲- نقاط جذب سطحی بیشتری در یک زنجیر پلیمری بلند در هر مولکول می‌تواند ساخته شود و بنابراین به‌طور قابل توجهی انرژی درون وجهی در هر مولکول افزایش می‌یابد.
- ۳- تغییر آنتروپی برای درهم آمیختن زنجیرهای پلیمری با حلال به‌طور قابل توجهی از مولکول‌های کوچک، کمتر است.
- ۴- انعطاف‌پذیری بیشتری در بهبود خصوصیات حلالیت ماکرو مولکول‌ها در حلال وجود دارد. تغییرات آنتالپی و آنتروپی با زنجیرهای پلیمری بلند می‌تواند کنترل شود [۱۸].

۳-۸- عوامل جفت‌ساز سیلان

عوامل جفت‌ساز، شامل مولکول‌هایی هستند که دارای دو یا چند گروه عاملی بوده و هر کدام از این گروه‌ها برهم‌کنش خوبی را با گروه‌های مختلف از دامنه‌های فاز در یک ترکیب ارائه می‌دهند [۲۱]. یکی از کاربردهای آن‌ها، به‌عنوان بهبود دهنده‌های سطح در عایق‌ها و به‌صورت لایه میانی بین لایه عایق و پیشرانه می‌باشد.

راه معمول برای بهبود خواص مکانیکی، پیش پوشش ذرات جامد با یک عامل جفت‌ساز است. این عوامل، برای ساخت پوشش پلیمری مستحکم و دارای پیوند عرضی، خود نیز دستخوش پلیمریزاسیون می‌شود. جفت‌ساز سیلان یک عامل پیوندی مهم برای HTPB/HMX می‌باشد. به‌علاوه آمینو سیلان در ماتریس HTPB/HMX خواص مکانیکی، مقاومت رطوبتی و پایداری حرارتی ترکیب حاصله را بهبود می‌بخشد. همچنین، سازش‌پذیری حرارتی خوبی از عوامل جفت‌ساز سیلان با اجزای نیتروآمین به‌دست‌آمده است و مخلوط آبی اجزای پیشرانه شامل عوامل جفت‌ساز سیلان به‌راحتی فرآیند می‌شوند (شکل ۳) [۲۲].

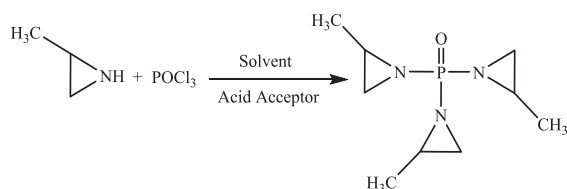


شکل ۳- ساختار عامل پیوندی جفت‌ساز سیلان [۲۲]

۳-۹- عوامل پیوندی از نوع پلی ال

عوامل پیوندی پلی ال ترکیباتی هستند که حداقل دارای دو یا سه

نگهداری شود و این مخلوط فقط قبل از ساختن پیش‌رانه آماده می‌شود [۷]. مایو به‌عنوان یک عامل پیوندی به شکل راسمیک از طریق واکنش ۲- متیل آزیردین با فسفروس اکسی کلرید در محیط قلیایی طبق شکل (۶) تهیه می‌شود. استفاده از محیط قلیایی به‌منظور جذب و خنثی‌سازی مقادیر زیاد اسید کلریدریک حاصل در طی واکنش می‌باشد که به علت حساسیت و ناپایداری مایو در محیط اسیدی این امر کاملاً ضروری و اجتناب‌ناپذیر می‌باشد [۲۶].



شکل ۶- شمای سنتز ترکیب مایو [۲۶].

عوامل پیوندی از نوع آزیردین‌ها دسته‌ای از عوامل پیوندی هستند که از اهمیت زیادی برخوردارند. در مورد این دسته از عوامل پیوندی، عقیده بر این است که اکسیدکننده‌هایی مانند آمونیوم پرکلرات باعث تسریع در هموپلیمره شدن گردیده و یک‌لایه به‌طور مستقیم اطراف ذرات اکسیدکننده تشکیل می‌شود. این لایه با فاز نگهدارنده سازگاری بیشتری نشان داده و باعث می‌شود اتصال بهتری بین اجزای پیش‌رانه ایجاد گردد. چون این واکنش در روی ذرات نیتروآمینی کم و یا به‌ندرت اتفاق می‌افتد و می‌توان گفت که محدود به پیش‌رانه‌هایی بر پایه آمونیوم پرکلرات می‌باشد. معایبی چون قیمت بالا، شرایط نگهداری دشوار، پلیمر شدن سریع و سرطان‌زایی باعث می‌شود که این دسته نیز از یک عامل پیوندی ایده‌آل فاصله داشته باشند [۲۷].

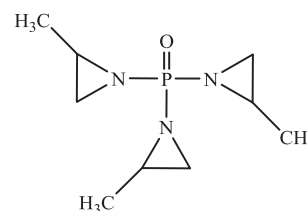
۳-۱۱-۲- ترکیب HX-752

ترکیب دیگر ۱،۱- (۳،۱- فنیلین دی کربونیل) بیس-۲- متیل آزیردین، با نام اختصاری HX-752 وقتی در داخل ماتریس پیش‌رانه وارد می‌شود، به‌وسیله پلیمریزه شدن که بر اثر باز شدن حلقه انجام می‌شود، نقش ایفاء می‌کند. این عامل پیوندی که ساختار آن در شکل ۷ نشان داده شده است، از تولید مقادیر زیاد آمونیاک که یک مشکل فرآیند استفاده از تپانول می‌باشد، اجتناب می‌کند. مسائلی برای HX-752 وجود دارد که آن را از یک عامل پیوندی ایده‌آل دور می‌کند. مشکل عمده اقتصادی است، زیرا HX-752 هزینه تولید و نگهداری بالایی دارد. همچنین در بعضی از پیش‌رانه‌ها HX-752 استفاده شده و یسکوزیته مخلوط را بالا می‌برد که این امر فرآیند مخلوط کردن و ریخته‌گری را با مشکل روبرو می‌کند به‌علاوه HX-752 ممکن است سرطان‌زا باشد [۸].

اسیدی از قبیل AP به دلیل اینکه پلیمریزاسیون توسط اسید کاتالیز می‌شود، به‌خوبی انجام می‌گیرد. پیوند میان AP و عامل پیوندی، از نیروی پیوند هیدروژنی ناشی می‌شود در ضمن مکانیسم سفت‌سازی آزیردین‌ها به علت هموپلیمریزه شدن به‌وسیله باز شدن حلقه آزیردین می‌باشد [۲۵]. آزیردین‌ها را سابقاً اتیلن ایمیون می‌نامیدند. این ترکیبات عوامل آلکیله‌کننده خوبی هستند چراکه قابلیت مناسبی برای باز شدن حلقه توسط هسته‌دوست‌ها دارند، بنابراین بسیاری از آزیردین‌ها به‌شدت سمی و جهش‌زا هستند.

۳-۱۱-۱- تریس (۲- متیل آزیردین) فسفین اکسید (MAPO)

ترکیبات آزیردینی به‌عنوان عوامل پیوندی برای آمونیوم پرکلرات بسیار موفق عمل می‌کنند. هزاگاوا [۲۶] مشاهده کرد که عامل پیوندی آزیردین تریس (۲- متیل آزیردین) فسفین اکسید (مایو) ساختمان‌های سوزنی شکل بر روی سطح کریستال‌های AP تشکیل می‌دهد. هری و همکاران [۲۵] طیف‌سنجی مادون‌قرمز را برای مطالعه این سیستم‌ها به کار بردند اما هیچ شواهدی برای واکنش شیمیایی میان AP و آزیردین‌ها نیافتند. آن‌ها پیشنهاد دادند که AP تنها به‌عنوان کاتالیز در واکنش خود پلیمریزاسیون آزیردین برای تشکیل لایه غشایی مقاوم در برابر پارگی عمل می‌کند. تری متیل آزیردینیل فسفین اکسید (مایو) مقاومت کششی، آنترپوی کشسانی بالا و چسبندگی درونی قوی میان بایندر HTPB و ذرات AP را فراهم می‌کند. نتایج عملی نشان می‌دهد تنها وقتی که بایندر HTPB آنترپوی کشسانی بالایی دارد می‌توان عامل پیوندی مایو را اضافه کرد، که این امر مقاومت کششی پیش‌رانه‌های HTPB را به‌طور آشکار افزایش می‌دهد. تلاش‌های آزمایشگاهی زیادی برای به دست آوردن خواص مکانیکی عالی پیش‌رانه AP/HTPB انجام شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که مایو یک عامل پیوندی مؤثر برای پیش‌رانه AP/HTPB جهت به دست آوردن خواص مکانیکی بالا است. مایو یکی از مهم‌ترین عوامل پیوندی کشف شده اخیر است. این ترکیب به همراه تارتاریک اسید و آدیپیک اسید (MT₄) نیز نقش عامل پیوندی را بازی می‌کند. یک عیب مایو این است که پیوند P=N به هیدرولیز حساس است [۲۷]. ساختار مایو در شکل (۵) نشان داده شده است.

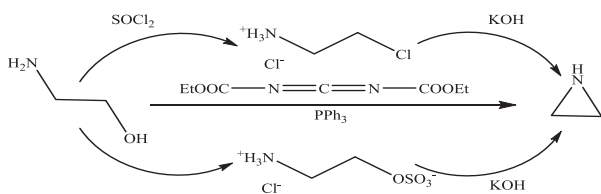


شکل ۵- ساختار MAPO [۲۶].

مخلوط مایو، تارتاریک اسید و آدیپیک اسید باید در حرارت کم

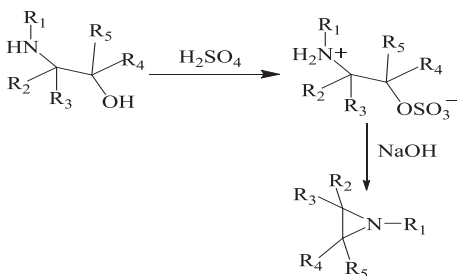
۴- روش‌های سنتز آزیریدین‌ها ۴-۱- حلقوی نمودن آمین‌های بتا استخلافی

بتا آمینو الکل‌ها به راحتی از واکنش اکسیران‌ها با آمین‌ها یا آمونیاک تهیه شده و با تیونیل کلراید به کلروآمین تبدیل می‌شوند. کلروآمین‌ها در حضور باز به آزیریدین تبدیل می‌شوند. بتا آمینو الکل‌ها را می‌توان به صورت مستقیم نیز با معرف میتسونوبو (تری فنیل فسفین/ دی اتیل آزو دی کربوکسیلات) به آزیریدین تبدیل نمود (شکل ۱۰) [۲۸].



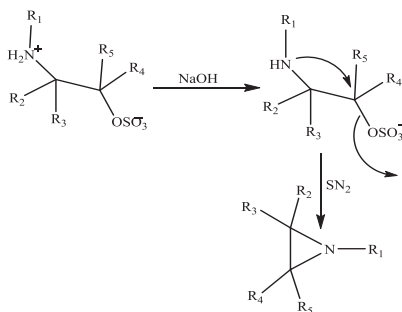
شکل ۱۰- شمای انواع روش‌های حلقوی نمودن آمین‌های بتا استخلافی [۲۸].

واکنش بتا آمینو الکل‌ها با اسید سولفوریک منجر به تهیه بتا آمینو اتیل سولفات استر شده که در حضور باز به آزیریدین تبدیل می‌شوند. این روش به روش ونکر^۱ مرسوم می‌باشد که یکی از مهمترین و اصلی ترین روش‌ها برای سنتز ترکیبات آزیریدینی در صنعت می‌باشد (شکل ۱۱) [۲۹].

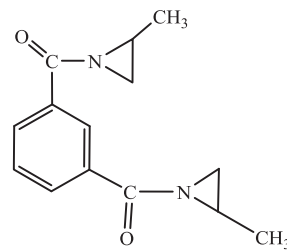


شکل ۱۱- شمای حلقوی نمودن آمین‌های بتا استخلافی به روش ونکر [۲۵].

مکانیسم حلقوی نمودن آمین‌های بتا استخلافی به روش ونکر (شکل ۱۲) [۲۹]:

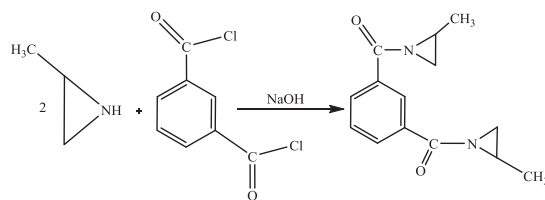


شکل ۱۲- مکانیسم حلقوی نمودن آمین‌های بتا استخلافی به روش ونکر [۲۵].



شکل ۷- ساختار HX-752 [۸].

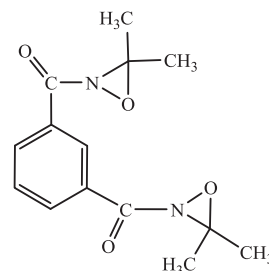
این عامل پیوندی از واکنش بین ۲- متیل آزیریدین و ایزوفتالوئیل دی کلراید حاصل می‌شود که در شکل (۸) نشان داده شده است [۲۶].



شکل ۸- شمای سنتز ترکیب HX-752 [۲۲].

۳-۱۱-۳- ایزوفتالیک دی متیل اکسا آزیریدین

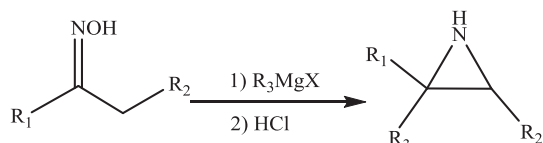
مشتقات آزیریدین به عنوان عامل پیوندی شناخته شده‌اند که پتانسیل زیادی برای بهبود خواص مکانیکی گرین‌های کامپوزیت ساخته شده از بایندر HTPB و پرکننده‌های جامد AP و پودر Al دارند. می‌توان انتظار داشت که مشتقاتی از این مواد مثل اکسا آزیریدین‌ها، به علت وجود اکسیژن در حلقه سه تایی، پیشرانده‌ای با کارایی بالا فراهم کنند. اکسیژن جاذبه درون مولکولی را به وسیله تشکیل پیوند هیدروژنی میان AP و عوامل پیوندی افزایش می‌دهد. که این امر خواص مکانیکی پیشرانده را بهبود می‌بخشد [۲۷]. ایزوفتالیک دی متیل اکسا آزیریدین از واکنش جفت شدن ۳،۳- دی متیل اکسا آزیریدین با ایزوفتالوئیل دی کلراید تهیه می‌شود. ۳،۳- دی متیل اکسا آزیریدین از واکنش هیدروکسیل آمین سولفونیک اسید و استون به دست می‌آید (شکل ۹) [۲۷].



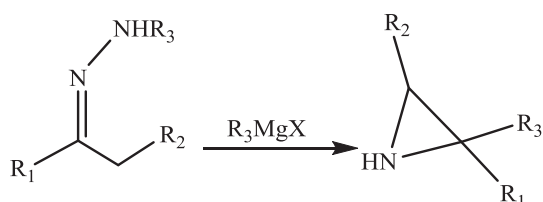
شکل ۹- ساختار ایزوفتالیک دی متیل اکسا آزیریدین [۲۷].

۴-۵- واکنش کتو اکسیم‌ها با معرف LiAlH_4

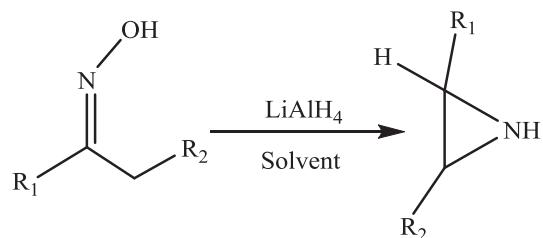
از LiAlH_4 می‌توان به‌عنوان جایگزینی برای معرف‌های گرینیار استفاده کرد. مکانیسم واکنش مشابه می‌باشد (شکل ۱۷) [۳۳].



شکل ۱۵- شمای واکنش کتو اکسیم‌ها با معرف‌های گرینیار [۲۸].



شکل ۱۶- شمای واکنش ترکیبات شبه کتو اکسیم‌ها با معرف‌های گرینیار [۳۲].



شکل ۱۷- شمای واکنش کتو اکسیم‌ها با معرف LiAlH_4 [۳۳].

۵- نتیجه‌گیری

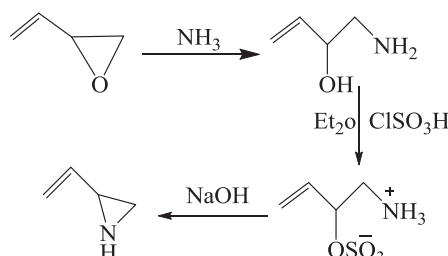
از بین عوامل پیوندی مطالعه شده، عوامل پیوندی آزریدینی، از پرکاربردترین عامل‌های پیوندی در پیشران‌های جامد مرکب می‌باشند که با اکسیدکننده آمونیوم پرکلرات (AP) پیوندهای هیدروژنی خوب برقرار می‌کنند.

از بین روش‌های نامبرده جهت سنتز حلقه‌های آزریدینی، از روش ونکر به‌عنوان روش صنعتی استفاده می‌شود. با توجه به اهمیت تولید آزریدین‌ها به‌عنوان ماده اولیه تولید عوامل پیوندی آزریدینی، در طی چندین سال اخیر روش‌های مختلفی در راستای افزایش بهره تولید این ترکیبات ارائه شده است که به آن‌ها اشاره شد.

همان‌طور که اشاره شد در ماده آغازگر آمینو الکل، گروه هیدروکسیل توسط واکنش با یک عامل فعال‌کننده مناسب به یک گروه ترک‌کننده خوب تبدیل شده و آزریدین‌ها از طریق یک واکنش جایگزینی درون مولکولی به دست می‌آیند.

۴-۲- سنتز آزریدین‌ها از اپوکسیدها

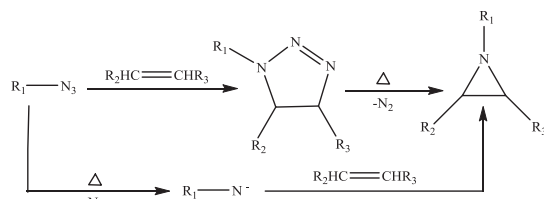
برای تهیه بتا آمینو الکل‌ها می‌توان از اپوکسیدها استفاده نمود و سپس آن‌ها را به آزریدین تبدیل نمود (شکل ۱۳) [۳۰].



شکل ۱۳- شمای حلقوی نمودن آمین‌های بتا استخلافی به روش ونکر از اپوکسیدها [۳۰].

۴-۳- واکنش فتو شیمیایی یا حرارتی آزیدها با آلکن‌ها

مکانیسم واکنش تحت تاثیر استخلاف روی آزید می‌باشد. از واکنش فنیل آزیدها با آلکن‌ها ۵۰۴ -دی هیدرو- $۳,۲,۱$ -تری آزول به دست می‌آید که این ترکیب به‌صورت حرارتی یا فتوشیمیایی با از دست دادن نیتروژن به آزریدین تبدیل می‌شود (شکل ۱۴) [۳۱].



شکل ۱۴- شمای واکنش فتو شیمیایی یا حرارتی آزیدها با آلکن‌ها [۳۱].

۴-۴- واکنش کتو اکسیم‌ها با معرف‌های گرینیار

در روش هش-کمپبل^۱، آزریدین‌ها از واکنش کتو اکسیم‌ها در حضور معرف‌های گرینیار مازاد و سپس هیدرولیز کمپلکس آلی فلزی تهیه می‌شوند (شکل ۱۵) [۳۲].

در بعضی از موارد استفاده از ترکیب زیر به‌جای کتو اکسیم‌ها بازده بهتری دارد (شکل ۱۶) [۳۲].

مراجع

- [1] Roark, D. N.; Me Kusick, B. C.; Steuerle, U. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry."; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2005.
- [2] Chaturvedi, S.; Dave, P. N. "Solid Propellants: AP/HTPB Composite Propellants."; Arab. J. Chem. 2015.
- [3] Hamilton, R. S.; Lund, G. K.; Hajik, R. M. "Solid Propellant Bonding Agents and Methods for Their Use."; US Patent, 4,962,815, 2015.
- [4] Lin, C. "Non-Linear Viscoelastic Properties of TATB-Based Polymer Bonded Explosives Modified by a Neutral polymeric Bonding Agent." RSC Adv. 2015, 5(45), 35811-35820.
- [5] Deng, J.; Wang, X.; Li, G.; Luo, Y. "Effect of Bonding Agent on the Mechanical Properties of GAP High-Energy Propellant." Propellants Explos. Pyrotech. 2017, 42(4), 394-400.
- [6] Consaga, J. P. "Bonding Agent for Composite Propellants."; US Patent 4,944,815, 1990.
- [7] Shokri, S.; A. Sahafian, Afshani, M. E. "Bonding Agents and their Performance Mechanisms in Composite Solid Propellants."; Theory and practice of energetic materials, 2005, 6, 540-546.
- [8] Hamilton, R. S.; Wardle, R.; Hinshaw, J. "Oxazoline Bonding Agents in Composite Propellants."; US Patent 5,366,572, 1994.
- [9] Ducote, M. E.; Greer, C. L. "Amine Bonding Agents in Polyester Binder."; US Patent 4,531,989, 1985.
- [10] Wallace, I. A. N. "Ambient Temperature Mix, Cast and Cure Composite Propellant Formulations."; US Patent 5,472,532, 1995.
- [11] Allen, H. C., Clarke, F. "Tetraalkyl Titanates as Bonding Agents for Thermoplastic Propellants."; US Patent 4,597,924, 1986.
- [12] Hamilton, R. S.; Wardle, R. B.; Hinshaw, J. C. "Vinyl Ethers as Non-ammonia Producing Bonding Agents in Composite Propellant Formulations."; US. Patent 5,336,343, 1994.
- [13] Iyanar, K.; Prema, S.; Kishore, K. "Synthesis and Characterization of Ferrocene Bonding Agents."; J. Chem. Eng. Data, 1988, 33(2), 220-221.
- [14] Klohn, W.; Eisele, S. "Nitramine Solid Rocket Propellants with Reduced Signature."; Propellants, Explos., Pyrotech. 1987, 12, 71-77.
- [15] Oliveira, J. I. S.; Pires, D. C.; Diniz, M. F.; Siqueira, J. L.; Mattos, E. C.; Rezende, L. C. Iha, K.; Dutra, R. C. L. "Determination of Primary Amine Content in Bonding Agent Used in Composite Solid Propellants."; Propellants, Explos., Pyrotech. 2014, 39, 538-544.
- [16] Allen, H. C. "Bonding Agent for Nitramines in Rocket Propellants."; US. patent 4,389,263, 1983.
- [17] Bellerby, J. M. Kiriratnikom, Ch. "Explosive-Binder Adhesion and Dewetting in Nitramine-filled Energetic Materials."; Propellants, Explos., Pyrotech. 1989, 14, 82-85.
- [18] Kim, C. S. "Filler Reinforcement of Polyurethane Binder Using a Neutral Polymeric Bonding Agent."; US Patent 4,915,755, 1990.
- [19] Kim, C. S.; Noble, N.; Youn, H.; Tarrant, D.; Gao, A. "The Mechanism of Filler Reinforcement from Addition of Neutral Polymeric Bonding Agent to Energetic Polar propellants."; Propellants, Explos., Pyrotech. 1992, 17, 51-58.
- [20] Thomas, J. C.; Andrew, R. D.; Sammet, T. E.; Reid, D. L.; Seal, S.; Petersen, E. L. "Mechanical Properties of Composite AP/HTPB Propellants Containing Novel Titania Nanoparticles."; Prop., Explos., Pyrotech. 2016, 41(5), 822-834
- [21] Leu, A. M.; Shen, L. S. "The Effect of Silane Coupling Agent on the Improvement of Thermal Stability and Mechanical Properties of HTPB/HMX Composite System", ICT, 1990.
- [22] Dillehay, D.; Turner, D.; Blackwell, A. "Composite Gun Propellant Processing Technique."; US Patent 5,487,851, 1996.
- [23] Consaga, J. P. "Dimethyl Hydantoin Bonding Agent in Solid Propellants."; US Patent 4,214,928, 1980.
- [24] Othmer, K. "Encyclopedia of Chemical Technology."; 5th ed., vol. 12, John Wiley and Sons, New York 2005.
- [25] Hori, K.; Iwama, A.; Fukuda, T. "On the Adhesion between Hydroxy Terminated Polybutadiene Fuel-Binder And Ammonium Perchlorate. Performance of Bonding Agents."; Propellants, Explos., Pyrotech. 1985, 10, 176-180.
- [26] Sciamarelli, J.; Takahashi, K.; Ferreira, M.; Teixeira, J. M.; Iha, K. "Solid Polybutadiene-based Composite Propellant: Influence of the Bonding Agent."; Quimica Nova, 2002, 25(1), 107-110.
- [27] Kawamoto, A. M.; Campbell, M.; Mahon, F. "Isophthalic Dimethylloxazolidine as a Potential Bonding Agent for Rocket Solid Propellants."; J. Energ. Mater. 1999, 17, 394-396.
- [28] Pfister, J. R. "A one-pot synthesis of aziridines from 2-aminoethanols."; Synthesis, 1984, 969-970.
- [29] Wenker, H. "The Preparation of Ethylene Imine from Monoethanolamine."; J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 2328-2328.
- [30] Stogryn, E. L.; Brois, S. J. "The Valence Isomerization of 1,2-Divinylaziridines. Synthetic and Kinetic Studies."; J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 605-609.
- [31] Campbell, K. N.; McKenna, J. F. "The Action of Grignard Reagents on Oximes. I. the Action of Phenylmagnesium Bromide on Mixed Ketoximes."; J. Org. Chem. 1939, 4, 198-205.
- [32] Li, J. J. "Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms"; Springer Science & Business Media, 2003.
- [33] Kotera, K.; Miyazaki, S. "Terechochemistry of Aziridine Formation by Reduction of Oximes with Lithium Aluminum Hydride on Aralkyl Alkyl Ketoximes and Their Tosylates."; Tetrahedron Lett. 1968, 24, 5677-5690.