

اثر افزودنی‌های کاهش دهنده ویسکوزیته بر فرآیند پذیری مواد منفجره پلیمری

ایمان صدراللهی ارمی^۱، سعید توانگر روستا^{۲*}، حسین سوری^۳

۱- کارشناسی ارشد، ۲ و ۳- استادیار

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: tavanss@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۹۵/۱۱/۲۳، تاریخ پذیرش: ۹۶/۱/۱۶)

چکیده

هدف این مقاله، مروری بر تأثیر افزودنی‌های پلیمری بر ویسکوزیته نهایی دوغاب مواد منفجره پلیمری و مکانیسم کاهش ویسکوزیته می‌باشد. متغیرهای مربوط به فرمولاسیون و فرآیند تولید بر ویسکوزیته مواد منفجره پلیمری تأثیر می‌گذارد. ویسکوزیته مواد منفجره پلیمری مستقیماً بر فرآیند اختلاط و شارژ این مواد تأثیرگذار است و از این رو لازم است به منظور سهولت در اختلاط و ریخته‌گری این مواد، مقادیر ویسکوزیته پایین باشد. در این تحقیق خلاصه‌ای از نحوه عملکرد افزودنی‌های پلیمری بر کاهش ویسکوزیته مورد مطالعه قرار گرفته است. علاوه بر این اثر افزودنی‌ها بر مقادیر تجربی ویسکوزیته نیز بررسی شده است. افزودنی‌ها به دو گروه تقسیم‌بندی می‌شوند، گروه اول موادی مانند لسیتین و سیلان که با کاهش کشش سطحی بایندر سبب تر شدن کامل ذرات جامد شده و ویسکوزیته کاهش می‌یابد و گروه دوم ترکیباتی مانند فسفین اکساید، آزیریدین‌ها و عوامل بلاک کننده واکنش پخت، که سبب می‌شوند زمان پیش پخت افزایش و ویسکوزیته کاهش یابد.

واژه‌های کلیدی: ویسکوزیته، مواد منفجره پلیمری، پیش‌رانه، زمان پیش پخت، فسفین اکساید، آزیریدین‌ها، عوامل بلاک کننده.

The Effects of Viscosity Reducing Additives on the Processability of PBX

I. Sadrollahi Erami¹, S. Tavangar Roosta^{2*}, H. Soury³

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 02/11/2017, Accepted: 04/05/2017)

Abstract

The purpose of this paper is to review the effect of polymer additives on the final viscosity of PBX slurry and viscosity reduction mechanism. Variables related to the formulation and manufacturing process affects PBX viscosity. PBX viscosity directly affects the process of mixing and charging of these materials and hence it is necessary that the viscosity values to be low in order to facilitate the mixing and casting these materials. In this study, a summary of the performance of polymer additives to reduce viscosity is studied. So the effect of additives on the experimental values of viscosity is investigated. Additives are divided into two groups: The first group contain materials such as lecithin and silane by reducing surface tension binder leading to complete wetting of solid particles and the viscosity decreases. The second group is compounds such as phosphate oxides, aziridines and blocking agents of curing reaction leading to increase pot life and decrease viscosity.

Keywords: Viscosity, PBX, Propellant, Pot Life, Phosphate Oxides, Aziridines, Blocking Agents.

۱- مقدمه

حوادث متعددی که در زمان انبارداری و استفاده از مواد منفجره و مهمات اتفاق افتاده است، نیاز به داشتن مواد منفجره و مهمات غیرحساس^۱ را ایجاب کرده است. تمایل به افزایش ایمنی مواد منفجره در امر دست‌کاری و نحوه ذخیره‌سازی و نیز موضوعات مربوط به حمل‌ونقل، منجر به توسعه مهمات غیرحساس شده است. طراحی این نوع از مواد منفجره و سلاح‌ها، احتمال انفجارهای غیرمنتظره و ناخواسته‌ی ناشی از محرک‌های خارجی را به شدت کاهش می‌دهند. یکی از روش‌های بسیار موفقی که برای دستیابی به مقاصد مذکور به کار گرفته شده است، استفاده از مواد منفجره پلیمری (PBXs^۲) است [۱]. ترکیبات PBX در مقایسه با مواد منفجره متداول، دارای مزایایی همچون پایداری حرارتی بیشتر، خواص مکانیکی و عملکردی بهتر و حساسیت کمتر نسبت به محرک‌های محیطی (ضربه، اصطکاک و الکتریسیته ساکن) می‌باشد به همین دلایل کاربردهای فراوانی مانند استفاده در تولید بوسترها و خرج اصلی سرجنگی‌ها پیدا کرده‌اند [۲، ۳]. مواد منفجره پلیمری از سه جزء اصلی تشکیل شده است:

۱- بایندهای پلیمری و نرم‌کننده یکی از اجزاء بسیار مهم (PBX) ها به حساب می‌آیند که دو وظیفه اساسی را در این ترکیبات بر عهده دارند: اولاً به‌عنوان نگهدارنده اجزاء مختلف (نظیر ماده‌ی منفجره، پودر آلومینیوم و...) استفاده می‌شوند و ثانیاً خواص مکانیکی لازم جهت عملکرد مناسب ترکیب انفجاری را تأمین می‌کنند. اجزاء اصلی سازنده یک باینده شامل پلی‌ال، زنجیره افزاینده، عامل پخت و دیگر افزودنی‌های مکمل می‌باشند [۴]. متداول‌ترین نوع باینده که در سوخت‌های جامد مرکب نیز کاربرد دارند، بایندهای پلی‌یورتانی از جمله بایندهای پلی‌یورتان بر پایه HTPB^۳ می‌باشد [۴].

۲- مواد منفجره، در پیشراندها اکسیژن لازم جهت سوختن را در اختیار قرار می‌دهد. و در سرجنگی‌ها انرژی حاصل از انفجار از این مواد تأمین می‌شود. مواد منفجره به کار رفته در این ترکیبات عمدتاً RDX و HMX است.

۳- سوخت فلزی، که تأمین‌کننده انرژی حرارتی اولیه جهت گسترش احتراق می‌باشد، و عموماً به‌صورت پودری و جامد می‌باشد.

افزودنی‌های دیگر مانند عامل پخت، عوامل پیوندی، نرم‌کننده و... به منظور بهبود خواص احتراقی، مکانیکی و فیزیکی به‌صورت جزئی افزوده می‌گردند [۱، ۴ و ۵]. مواد پلیمری در کاربردهای نظامی و غیرنظامی که در آن عملکرد بسیار بالا موردنیاز است، استفاده می‌شود.

برای رسیدن به کارایی بالا نیازمند به بارگذاری بالای جامد بین ۹۰٪ تا ۹۵٪ است. همین امر سبب می‌شود که ویسکوزیته افزایش و در نتیجه فرآیند پذیری کاهش یابد [۶]. بر این اساس برای سهولت در ریخته‌گری، دوغاب باید دارای ویسکوزیته مطلوب باشد [۷]. به همین دلیل خواص رئولوژی مواد منفجره پلیمری به‌طور مستقیم در فرآیند اختلاط و شارژ تأثیر می‌گذارد. اگرچه به‌طور گسترده‌ای خواص رئولوژیکی مواد در زمینه‌های مختلفی مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته، اما تحقیق در مورد خواص رئولوژیکی مواد منفجره پلیمری بسیار اندک است [۸]. استفاده از افزودنی‌های پلیمری یکی از روش‌های کاهش ویسکوزیته نهایی مواد منفجره پلیمری است. این افزودنی‌ها با کاهش کشش سطحی بایندها و بلاک کردن واکنش پخت سبب کاهش ویسکوزیته نهایی می‌شود [۴ و ۹].

هدف این مقاله، مروری بر تأثیر افزودنی‌های پلیمری بر ویسکوزیته نهایی دوغاب مواد منفجره پلیمری و مکانیسم کاهش ویسکوزیته می‌باشد. افزودنی‌ها با دو مکانیسم کاهش کشش سطحی بایندها و افزایش زمان پخت^۴ سبب کاهش ویسکوزیته می‌شوند.

۲- رئولوژی مواد منفجره پلیمری

رئولوژی علمی است که تغییر شکل و جریان و همچنین قابلیت کیفی تغییر شکل و جریان مواد را بیان می‌کند [۱۰]. مطالعه رئولوژیکی مواد پلیمری چند هدف عمده دارد: به دست آوردن یک معادله بین نیروی اعمال شده و تغییر شکل ایجاد شده در مواد، به این معادله «معادله حالت رئولوژیکی» و یا «معادله ساختاری» می‌گویند. هدف دوم از مطالعه رئولوژیکی مواد پلیمری به دست آوردن اثر عواملی نظیر دما، فشار، وزن مولکولی و ساختار مواد بر خواص رئولوژیکی نظیر ویسکوزیته، مدول و... می‌باشد [۱۱]. ساده‌ترین معادله قانونمند، معادله گرانو نیوتن ($\tau_{xy} = \mu \dot{\gamma}$) می‌باشد. موادی که از این معادله پیروی نکنند مواد غیر نیوتنی نامیده می‌شود. مواد غیر نیوتنی عموماً به سه گروه زیر تقسیم می‌شوند:

سیالات غیر نیوتنی مستقل از زمان که در آن‌ها خواص رئولوژیکی وابسته به کرنش است.

سیالات غیر نیوتنی تابع زمان که در آن‌ها نرخ برش^۵ نه تنها تابع مقدار کرنش است بلکه تابع مدت اعمال برش و نیز احتمالاً مدت زمان بین اعمال تنش‌های برشی متوالی نیز است.

سیالات ویسکوالاستیک که در آن‌ها خواص رئولوژیکی مواد وابسته به زمان و نرخ کرنش بوده و با قطع کرنش بازگشت ارتجاعی

4- Pot life
5- Shear Rate

1- Insensitive Munitions (IM)
2- Polymer Bonded Explosive
3- Hydroxyl-Terminated_Polybutadiene

در نظر بگیرید، با افزایش ذرات جامد در آن به تدریج رفتار آن به حالت غیر نیوتنی نزدیک می‌شود. در غلظت‌های خیلی پایین ذرات به دلیل آنکه می‌توان از برهم‌کنش ذرات صرف‌نظر کرد سیال رفتار نیوتنی خود را حفظ می‌کند [۱۶].

سه نوع برهم‌کنش اصلی وجود دارد که خواص رئولوژیکی سوسپانسیون‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۷]:

۱- برهم‌کنش هیدرولیک بین ذرات جامد و مایع
 ۲- نیروهای جاذبه بین ذرات که باعث می‌شود ذرات به صورت توده‌ای درآمده و ساختمان مؤثر ذرات تغییر کند.
 ۳- برخورد فیزیکی بین ذرات که باعث ایجاد اصطکاک می‌شود.

هر یک از سه عامل فوق در محدوده خاصی از غلظت ذرات جامد و سرعت برشی عامل تعیین‌کننده خواص سوسپانسیون هستند. در غلظت‌های پایین که برهم‌کنش هیدرولیک غالب است ویسکوزیته به صورت خطی افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر ذرات، معمولاً بیش از ۲۰٪ وزنی، به تدریج برهم‌کنش اصطکاکی غالب شده و منجر به افزایش غیرخطی ویسکوزیته سوسپانسیون می‌شود. دو عامل آخر در سوسپانسیون‌های با غلظت بیش از ۸۰٪ وزنی ذرات جامد، دارای اهمیت بیشتری هستند [۱۷]. در پر کردن پیش پلیمر با ذرات جامد یک سری از جنبه‌های فاز پراکنده مانند متوسط اندازه ذره، توزیع اندازه ذره، شکل ذرات و مورفولوژی، مدالیتی^۵ ذرات جامد و منو مدال^۶ و پلی‌مدال اندازه ذرات، کسر حجمی ذرات به کار گرفته شده و ماهیت شیمیایی از ذرات با توجه به تعامل فیزیکی و شیمیایی احتمالی بین ذرات و بایندر و یا سایر اجزای بایندر (عامل پخت، نرم‌کننده، عامل پیوندی و ...) مهم است [۱۶].

افزایش دما دو نتیجه زیر را بر ویسکوزیته نشان می‌دهد: ۱- افزایش حجم آزاد که باعث افزایش جهش فعال رشته‌های کوچک در حالت تعادلی شده که باعث کاهش ویسکوزیته می‌شود. ۲- شتاب دادن به واکنش پخت و در نتیجه ایجاد پیوندهای عرضی در زنجیرهای مولکولی که باعث ایجاد ساختار سه‌بعدی شده که در نتیجه باعث افزایش ویسکوزیته می‌شود [۱۸]. وقتی یک سیستم پلیمری تحت تغییر شکل قرار می‌گیرد فرآیندهای زیر ممکن است به‌طور هم‌زمان در درون آن رخ دهد [۱۹]:

- ۱- پاسخ کاملاً برگشت پذیر زنجیره‌های اصلی و فرعی به تغییر شکل ایجاد شده
- ۲- باز شدن گره‌های زنجیره‌های پلیمری از یکدیگر
- ۳- تغییر شکل الاستیک وابسته به زمان در اثر وجود گره‌های زنجیره‌ها

(الاستیک) جزیی در آن‌ها مشاهده می‌شود. این مواد هم خواص سیالات ویسکوز و هم خواص جامدات الاستیک را دارا می‌باشند [۱۱]. دوغاب مواد منفجره و پیش‌رانه‌ها بیشتر دارای خواص ویسکوپلاستیک هستند [۱۶]. برخی مدل‌های تجربی پیشنهاد شده برای مرتبط ساختن تنش برش این موادی که خاصیت ویسکوپلاستیک دارند، به نرخ برش آن‌ها در جدول (۱) ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود دو نوع معادله ساختاری برای کامپوزیت‌های پر شده بانام‌های بینگهام پلاستیک^۱ و هرشل بالکلی^۲ ارائه شده است. این دو مدل دارای پارامترهای تنش تسلیم (τ_0)، ویسکوزیته پلاستیکی (μ)، شاخص پایداری^۳ (m) و شاخص رفتار جریان (n) می‌باشند [۱۱].

جدول ۱- مدل رئولوژیکی برای کامپوزیت‌های پر شده [۱۱].

معادله ساختاری	مدل
$\text{for } \tau_{yx} > \tau_0 $ $\tau_{yx} = \tau_0 + \mu(\dot{\gamma})$ $\text{for } \tau_{yx} < \tau_0 $ $\dot{\gamma} = 0$	پلاستیک بینگهام
$\text{for } \tau_{yx} > \tau_0 $ $\tau_{yx} = \tau_0 + m(\dot{\gamma})^n$ $\text{for } \tau_{yx} < \tau_0 $ $\dot{\gamma} = 0$	هرشل بالکلی

ویسکوزیته مواد منفجره پلیمری تا حد زیادی تحت تأثیر متغیرهای مربوط به فرمولاسیون و فرآیند تولید است. از این متغیرها می‌توان به نوع بایندر، نوع و مقدار نرم‌کننده، مقدار بار جامد، اندازه ذرات جامد، توزیع اندازه ذره، دما، عامل پخت و افزودنی‌های پلیمری اشاره کرد [۵، ۱۲-۱۵]. در اندازه‌گیری‌های رئومتر، شبه پلاستیک بودن مواد منفجره به حداکثر تراکم ذرات جامد و ساختمان بایندر پلیمری آن مربوط است. اگر ماده منفجره‌ای را در نظر بگیرید که هیچ نوع تنشی به آن وارد نشده است و ذرات در آن به صورت تصادفی درهم آمیخته هستند ولی در اثر اعمال یک تنش، ذرات آرایش یافته و مقاومت آن‌ها در برابر لغزش از کنار هم کاهش می‌یابد. در مواد منفجره پلیمری چون غلظت ذرات زیاد است، فرآیند منظم شدن ذرات به‌کندی صورت می‌گیرد و همچنین مرتب شدن ذرات به مقدار کمتری اتفاق می‌افتد و به این دلیل است که، مواد منفجره رفتار تیکسوتروپ^۴ نشان می‌دهند. در یک ماده تیکسوتروپ واقعی وقتی که ساختمان درونی آن به‌طور کامل از بین برود، می‌تواند مانند یک سیال واقعی عمل کند. البته این پدیده در نرخ برش‌های بالا و پس از یک زمان مشخص رخ می‌دهد [۱۱]. غلظت ذرات جامد در سوسپانسیون به شدت رفتار رئولوژیکی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مثلاً اگر یک سیال نیوتنی را

5-Modality
 6-Monomodal

1-Bingham Plastic
 2-Herschel Bulkley
 3-Consistency Index
 4-Thixotropic

۴- جریان ویسکوز برگشت‌ناپذیر در اثر لغزش زنجیره‌های پلیمری که در کنار هم قرار دارند [۱۹].

۳- اثر افزودنی بر ویسکوزیته

۳-۱- افزودنی‌های کاهش‌دهنده کشش سطحی

بایندر باید ویسکوزیته پایینی برای ریخته‌گری آسان داشته باشد. کشش سطحی بالای مایع بایندر مانع از تر شدن ذرات مواد منفجره می‌شود در این صورت اختلاط و ریخته‌گری محصول غیرممکن می‌شود. برای غلبه بر این مشکل، استفاده از عامل فعال‌کننده سطحی^۱ یا عامل ترکننده^۲ به منظور کاهش کشش سطحی یا لغزنده سازی پیشنهاد می‌شود [۱۲]. عامل ترکننده تعاملات بین بایندر و ذرات جامد را افزایش می‌دهد و به وسیله کاهش کشش سطحی مایع، اجازه می‌دهد که مایع روی سطح جامد پخش شود و آن را تر کند و باعث کاهش ویسکوزیته شود [۴]. لغزنده سازی توسط دو مکانیسم لغزنده سازی سیال و لغزنده سازی مرزی صورت می‌گیرد.

-لغزنده کننده سیال

در لغزنده سازی سیال یک لایه از لغزنده کننده در بین سطوح در حال حرکت (پودر و دیواره دای^۳) جای گرفته و آن‌ها را از یکدیگر جدا می‌کند و بدین ترتیب اصطکاک را کاهش می‌دهند.

-لغزنده سازی مرزی

لغزنده کننده مرزی به عنوان یک پدیده سطحی در نظر گرفته شده و در بین سطوح لغزنده به صورت یک لایه خیلی نازک جای گرفته و آن‌ها را از یکدیگر جدا می‌نماید، بنابراین ماهیت سطوح جامد بر اصطکاک تأثیر می‌گذارد. پوشش ذرات جامد در لغزنده کنندگی مرزی بیشتر از لغزنده کنندگی سیال است. تمام موادی که بتوانند بر تداخل سطوح سرخوردنده تأثیر بگذارند از جمله گازهای جذب‌شونده، به عنوان لغزنده کننده مرزی نامیده می‌شود. مکانیسم‌های مختلفی بر عملکرد لغزنده کننده‌های مرزی بحث شده است از جمله اینکه این گونه لغزنده کننده‌ها موادی هستند که مقاومت کمی را در برابر نیروهای برشی نشان می‌دهند [۲۰].

موادی چون سوربیتان مونو اولئات^۴ [۱۳]، پلی اتیلن گلیکول سوربیتان مونو اولئات^۵، سدیم لوریل سولفات [۲۱]، لسیتین، سیلان و... عوامل ترکننده ای هستند که در سیستم‌های حاوی HTPB مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴، ۱۲ و ۱۵].

گاریا و همکارانش [۱۲] به بررسی اثر عوامل ترکننده لسیتین، روغن

سیلیکون و پارافین مایع به مقدار ۰/۵٪ در مخلوط حاوی HMX/RDX/HTPB/DOA پرداخته‌اند. آن‌ها دریافتند که مخلوط لسیتین (۰/۳٪) و روغن سیلیکون (۰/۲٪) دارای بیشترین اثر بر کاهش ویسکوزیته و همچنین دارای فرآیند پذیری رضایت بخشی است. در تحقیقی پرو و همکارانش [۱۵] با افزودن لسیتین و سیلان به ماده منفجره حاوی RDX (۰/۸۰٪)، نرم‌کننده (۰/۵٪)، عامل پخت TDI و HTPB (R-45) (۰/۱۴/۹۲٪) ویسکوزیته را بررسی کردند، که نتایج و فرمولاسیون آن در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌کنیم نمونه A بدون عامل ترکننده و دارای ویسکوزیته ۱/۳ Kp است. نمونه B دارای لسیتین (۰/۰۷۵٪)، نمونه C دارای سیلان (۰/۱۳۷٪) و نمونه D دارای مخلوط لسیتین (۰/۰۷۵٪) و سیلان (۰/۱۷۳٪) است.

جدول ۲- فرمولاسیون افزودنی‌ها و ویسکوزیته در تحقیق پرو [۱۵].

عامل ترکننده	ویسکوزیته (Kp)
A) بدون عامل ترکننده	۱/۳
B) لسیتین (۰/۰۷۵٪)	۰/۵
C) سیلان (۰/۱۷۳٪)	۱/۱
D) لسیتین (۰/۰۷۵٪) + سیلان (۰/۱۷۳٪)	۰/۵

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند هر دو عامل ترکننده ویسکوزیته را کاهش می‌دهند. لسیتین و همچنین مخلوط لسیتین و سیلان بیشترین تأثیر را بر کاهش ویسکوزیته را دارند و ویسکوزیته را حدود ۶۰ درصد کاهش می‌دهند.

در تحقیق دیگری که توسط فلورزاک [۲۲] انجام شده است، در آن از گلیسرین و مخلوط گلیسرین و اگزالیک اسید برای بهبود ویسکوزیته استفاده کرده است. ایشان با اندازه‌گیری ویسکوزیته دریافتند که گلیسرین و مخلوط گلیسرین و اگزالیک اسید هر دو باعث کاهش ویسکوزیته می‌شوند اما تأثیر مخلوط گلیسرین و اگزالیک اسید بر کاهش ویسکوزیته بیشتر است. همچنین کوگا و همکارش [۲۱] به بررسی اثر عوامل فعال سطحی بر ویسکوزیته سوخت پایه HTPB/AP/AI مقدار ۰/۰۵٪ سدیم لوریل سولفات را به نمونه سوخت اضافه و مشاهده کردند که ویسکوزیته به مقدار ۳۰٪ کاهش یافته است.

ماسترولیا و همکارش [۲۳] آزمایش‌های متعددی را برای بررسی تأثیر افزودن استرهای تیو دی‌پروپیونات^۶ بر ویسکوزیته سوختی حاوی AP (۰/۶۸٪)، AI (۰/۱۸٪)، HTPB (۰/۷/۸)، DOZ^۷ (۰/۴/۴۵) و TDI^۸ (۰/۴۶٪) انجام داده‌اند. مطابق جدول (۳) در این بررسی سه نوع از استرهای تیو

6- Thiodipropionate
7- Di-2-ethylhexyl Azelate
8- Toluene Diisocyanate

1- Surface Active Agent
2- Wetting Agent
3- Die
4- Sorbitan Monooleate (Span-80)
5- Polyethylene Glycol Sorbitan Monooleate (Tween-80)

شود، می‌تواند سبب افزایش زمان پیش پخت ایزوسیانات‌های پخت کننده پیش‌رانه شود. در تحقیقی به بررسی اثر اداکت MT_4 بر روی زمان پیش پخت نمونه‌های پیش‌رانه حاوی $88/3$ درصد AP با دو اندازه ذره 17 و 200 میکرون، $1/14$ درصد نرم‌کننده DOA و $0/17$ درصد کاتالیست Fe_2O_3 پرداختند. نمونه A شامل $0/17$ درصد MT_4 و نمونه B فاقد MT_4 است، زمان پیش پخت برای هر دو نمونه اندازه گرفته شد، همان‌طور که در شکل (۲) مشخص است نمونه A پوشش داده شده با MT_4 دارای زمان پیش پخت بالاتری می‌باشد. در این بررسی دریافتند که زمان پیش پخت به مساحت سطح ذرات AP بستگی دارد و کاهش مساحت سطح ذرات AP با پوشش دادن توسط MT_4 ، زمان پیش پخت افزایش می‌یابد. در این تحقیق همچنین اثر MT_4 را بر پیش‌رانه‌های فاقد کاتالیست مورد بررسی قرار دادند (جدول ۴). مطابق شکل (۳) نمونه‌های A و C که فاقد MT_4 بوده، زمان پیش پخت پایین‌تری نسبت به نمونه‌های B و D که دارای MT_4 است دارد. این امر می‌تواند به دلیل پلیمریزه شدن MT_4 بر روی سطح AP باشد، که آن را از واکنش پخت جدا می‌کند [۹].

جدول ۴- مشخصات نمونه‌ها در بررسی تأثیر ترکیبات آزیردینی بر روی زمان پیش پخت [۹].

نمونه	نرم‌کننده	عامل پخت	آمونوم پرکلرات	افزودنی
A	IDP ³ ($1/14$ %wt)	IPDI ^۴	$3\mu(81/78$ %wt)	---
B	IDP($1/13$ %wt)	IPDI	$3\mu(81/32$ %wt)	$MT_4(0/57$ %)
C	IDP($4/4$ %wt)	IPDI	$3\mu(82/42$ %wt)	---
D	IDP($4/37$ %wt)	IPDI	$17\mu(81/97$ %wt)	$MT_4(0/57$ %)

۳-۲-۲- افزایش زمان پیش پخت با استفاده از ترکیبات فسفین اکساید

به‌طور کلی می‌توان بیان داشت که ترکیبات تری آلکیل فسفین اکساید نیز توانایی افزایش عمر زمان پیش پخت را دارند و میزان این ترکیبات بین $0/1$ تا حدوداً $0/3$ درصد عامل پخت می‌تواند این اثر را ایجاد نماید. ترکیباتی مانند تری‌اکتیل فسفین اکساید (TOPO) و تری‌بوتیل فسفین اکساید (TBPO) از این دسته از مواد هستند. شکل (۴) نمودار ویسکوزیته برحسب زمان برای یک نمونه از بایندر پیش‌رانه بدون پرکننده (A) و نمودار دیگری برای همان بایندر به همراه ۱

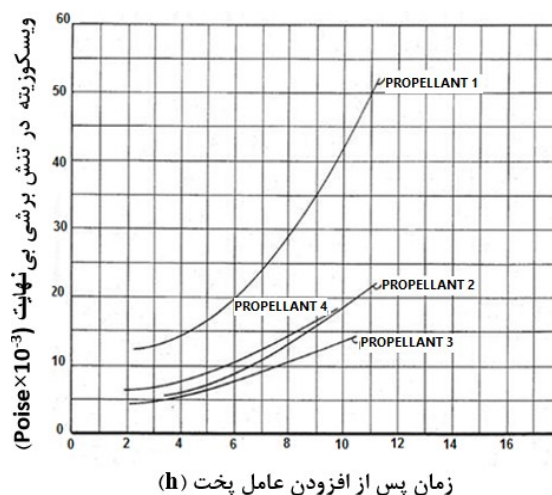
۲- از واکنش ۲ مول تریس-۱ (۲) متیل آزیردینیل) فسفین، $0/7$ مول آدیپیک اسید و $0/3$ مول تارتاریک اسید

3- Isodecyl Pelargonate
4- Isophorone Diisocyanate
5-Tributylphosphine Oxide

دی‌پروپیونات مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۱)، نشان می‌دهد که هر سه ترکیب سبب کاهش ویسکوزیته می‌شوند و تأثیر دی‌لوریل تیو دی پروپیونات بر کاهش ویسکوزیته بیشتر است.

جدول ۳- افزودنی‌های استری بکار رفته در نمونه‌های پیش‌رانه [۲۳].

شماره پیش‌رانه	افزودنی
1	NO
2	Di-2-ethylhexyl thiodipropionate
3	Dilauryl-thiodipropionate
4	Distyryl-thiodipropionate

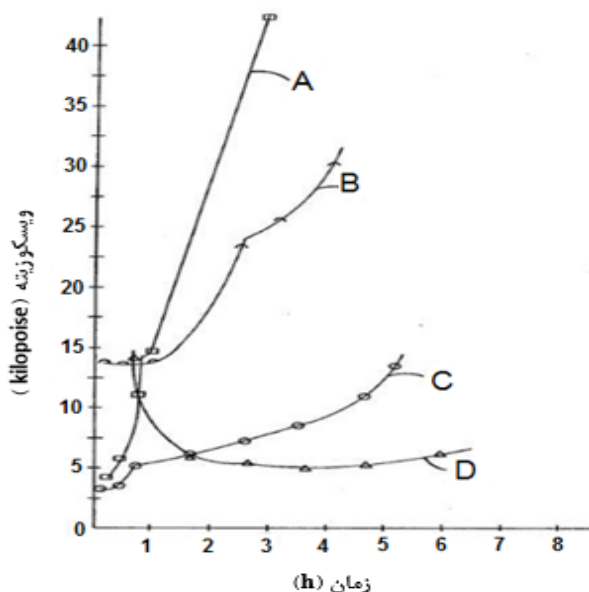


شکل ۱- اثر افزودنی‌های استری جدول (۳) بر ویسکوزیته پیش‌رانه پایه HTPB [۲۳].

۳-۲-۲- افزودنی‌های افزایش دهنده زمان پیش پخت ۳-۲-۱- افزایش زمان پیش پخت با استفاده از ترکیبات آزیردینی

در پیش‌رانه‌های جامد استفاده از ذرات ریز اکسیدکننده (کمتر از 20 میکرون) می‌تواند سبب کاهش زمان پیش پخت^۱ گردد، لذا در این‌گونه سیستم‌ها استفاده از مواد و یا ترکیباتی که بتواند سرعت پخت سیستم را کاهش داده و سبب افزایش زمان پیش پخت گردد ضروری به نظر می‌آید. ترکیبات آزیردینی گزینه مناسبی جهت دست یافتن به این منظور می‌باشند. اداکت تری آزیردین فسفین اکساید از واکنش تری آزیردین فسفین اکساید و یا مشتقات آن با کربوکسیلیک اسید تک عاملی تهیه می‌گردد، این ماده زمانی که به‌عنوان یک افزایشنده به فرمولاسیون مخلوط پیش‌رانه اضافه شود و یا زمانی که ذرات اکسیدکننده آمونوم پرکلرات اولیه با آن‌ها پوشش داده

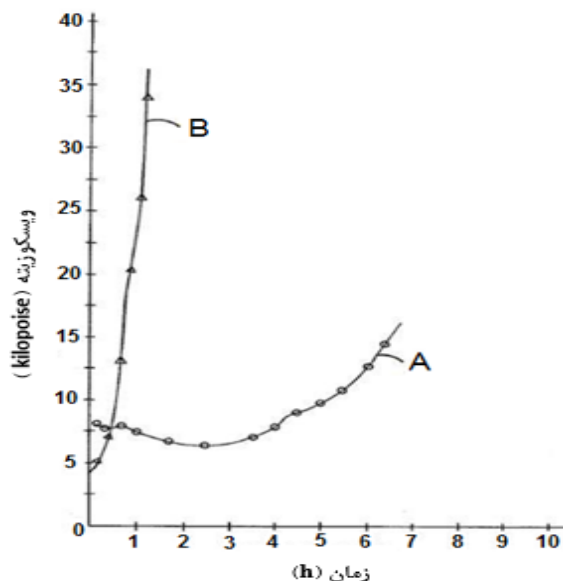
اصلاح قرار دهند. اگر دو و یا یک سر ایزوسیانات را با عوامل بلاک کننده^۱ مسدود نماییم امکان واکنش آن با پلی‌ال (HTPB) و تشکیل پیوند عرضی^۲ بین زنجیرهای پلیمری وجود نخواهد داشت و در نتیجه ویسکوزیته سیستم تقریباً ثابت باقی می‌ماند. واکنش عامل بلاک کننده با دی‌ایزوسیانات به صورت رفت و برگشتی بوده و با افزایش دما تا حد مشخصی واکنش برگشت شدت می‌گیرد که در نتیجه دی‌ایزوسیانات در سیستم آزاد می‌گردد و واکنش با دی‌ال و تشکیل پیوندهای یورتانی و ایجاد شبکه بین زنجیرهای پلیمری صورت می‌پذیرد. در این روش از ترکیبات سالیسیلیک استرهای به شکل کلی که در شکل (۶) ارائه شده است، استفاده می‌شود [۲۵].



شکل ۳- بررسی اثر MT_4 بدون کاتالیست بر روی ویسکوزیته، A (۳ μ) و C (۱۷ μ) فاقد MT_4 ، B (۳ μ) و D (۱۷ μ) دارای MT_4 [۹].

درصد TBPO (B) است. منحنی (A) شکل (۴) نشان می‌دهد پیش‌رانه بعد از ۶/۵ ساعت به ویسکوزیته ۱۲۵ پواز می‌رسد که در این حالت زمان پیش پخت است. این در حالی است که منحنی (B) شکل (۴) نشان می‌دهد که نمونه حاوی ۱ درصد TBPO بعد از گذشت تقریباً ۱۰ ساعت به ویسکوزیته ۱۲۵ پواز می‌رسد.

شکل (۵) نمودار مربوط به تأثیر AP پوشش داده نشده (A) و AP پیش پوشش داده شده با TPBO (B) بر روی ویسکوزیته را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد نمونه پیش‌رانه‌ای که در آن از AP پیش پوشش داده شده با TPBO استفاده شده است دارای زمان پیش پخت به مراتب بیشتری است.



شکل ۴- بررسی اثر MT_4 به همراه کاتالیست بر روی ویسکوزیته، A دارای MT_4 و B فاقد MT_4 [۹].

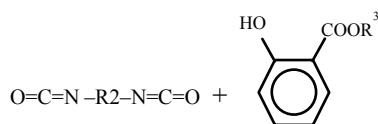
R می‌تواند رادیکال‌های آلکیل کوچک بین ۱ تا ۱۰ کربن و یا آریل‌های کربوکسیلیک باشد. غالباً ترکیباتی مانند N-اکتیل سالیسیلات^۳، ایزو فنتیل سالیسیلات^۴ و ۲- اتیل هگزیل سالیسیلات^۵ استفاده می‌گردد. از واکنش عامل پخت ایزوسیاناتی با ترکیب سالیسیلیکی (شکل ۷) محصول که یک عامل پخت بلاک شده است (شکل ۸)، تهیه می‌گردد.

ذرات ریز آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ترکیبات فسفین اکسایدها با کاهش مساحت سطح ذرات AP عمل کاتالیستی آن را کاهش می‌دهد و مانع از واکنش نوع یورتانی (واکنش بین ایزوسیانات- هیدروکسیل) می‌گردد و سبب افزایش زمان پیش پخت می‌شود، بنابراین زمان فرآیند و ریخته‌گری افزایش می‌یابد [۲۴].

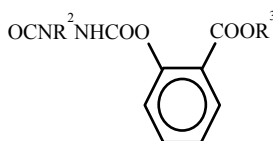
۳-۳-۳- استفاده از عوامل بلاک کننده ایزوسیانات جهت افزایش زمان پیش پخت

اساس این روش هم مانند روش‌های قبل عدم تشکیل سریع پیوند یورتانی حاصل از واکنش پلی‌ال (HTPB) و دی‌ایزوسیانات در بازه زمانی کوتاه پس از افزودن عامل پخت است. از آنجایی که پلی‌ال به صورت صنعتی خریداری می‌شود و اصلاح آن سبب افزایش قیمت تمام شده می‌شود، محققین ترجیح دادند که ایزوسیانات‌ها را مورد

- 1-Blocking Agent
- 2-Cross-Link
- 3-N-Octyl Salicylate
- 4-Isopentyl Salicylate
- 5- 2-Ethylhexyl Salicylate

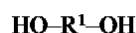


شکل ۷- واکنش بین سالیسیلیک استر با عامل پخت [۲۵].

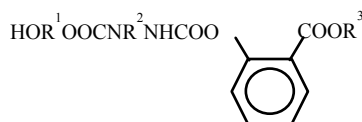


شکل ۸- محصول واکنش بین سالیسیلیک استر با عامل پخت (عامل پخت بلاک شده) [۲۵].

در ادامه این ترکیب با بایندر پلیمری (شکل ۹) حاوی گروه هیدروکسیل انتهایی واکنش می‌دهد. ترکیب نهایی حاصل از واکنش یک پلیمر بلاک شده است (شکل ۱۰)، که قابلیت پلیمره شدن با سرعت پایین را دارد.



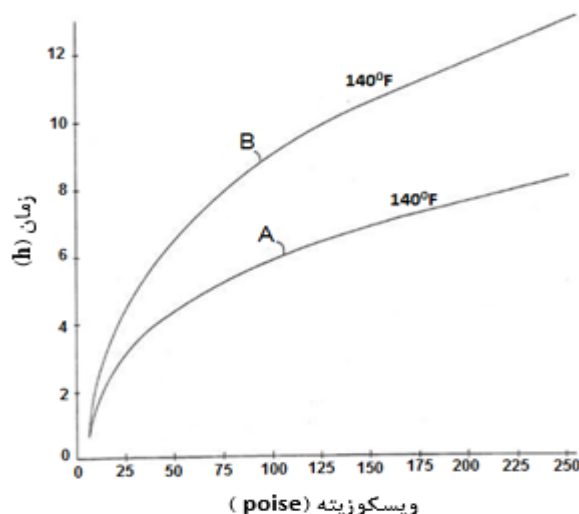
شکل ۹- ساختار بایندر پلیمری [۲۵].



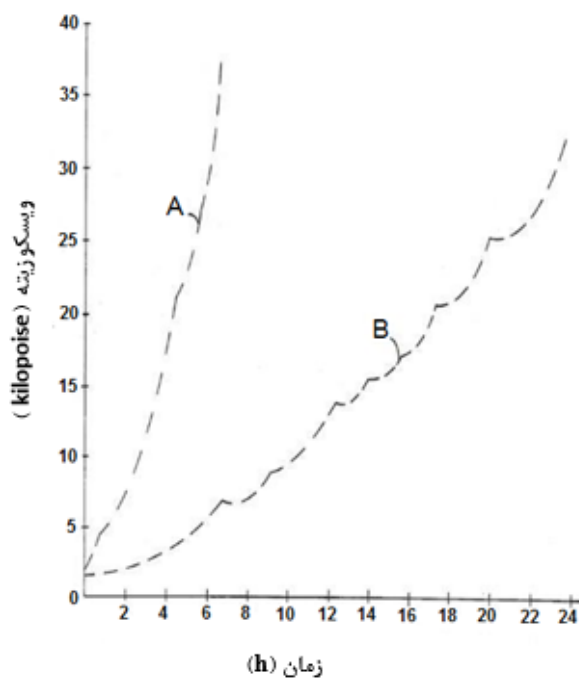
شکل ۱۰- ساختار پلیمر بلاک شده [۲۵].

با افزایش دما تا حدود ۶۰°C به راحتی عامل بلاک کننده از ترکیب جدا می‌شوند و واکنش بازگشت شروع می‌شود و گروه ایزوسیاناتی آزاد می‌گردد و می‌تواند به صورت سر به دم با گروه‌های هیدروکسیل وارد واکنش شود. وجود ترکیب سالیسیلیکی واکنش نداده نه تنها برای سیستم مضر نبوده بلکه حتی می‌تواند همچون یک نرم کننده عمل نماید. پس می‌توان با استفاده از عوامل بلاک کننده و تنظیم دمای مناسب برای ریخته‌گری و اختلاط واکنش پخت را به تأخیر انداخت، در نتیجه ویسکوزیته سیستم افزایش پیدا نکند و بعد از ریخته‌گری با افزایش دمای محیط واکنش وا بلاک شدن اتفاق افتاده و واکنش پخت شروع گردد.

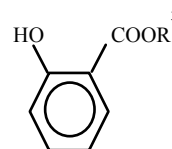
در فرمولاسیونی حاوی HTPB از عامل بلاک کننده استفاده کردند که جدول (۵) درصد اجزای هر نمونه را نشان می‌دهد. در نمونه A ایزوسیانات آن بلاک نشده ولی در نمونه B با استفاده از عامل بلاک کننده ایزوسیانات را بلاک کردند. نتایج جدول (۶) نشان می‌دهد زمان مورد نیاز برای رسیدن به ویسکوزیته ۱۲kP که در این مورد زمان پیش پخت است برای نمونه A که در آن از عامل بلاک کننده استفاده نشده، ۱۲ ساعت پس از اختلاط است این در حالی است که در نمونه



شکل ۴- نمودار ویسکوزیته برحسب زمان برای نمونه بدون پرکننده (A) و نمونه حاوی TBPO (B) [۲۴].



شکل ۵- نمودار ویسکوزیته برحسب زمان برای AP پوشش داده نشده (A) و پوشش داده شده با TPBO (B) [۲۴].



شکل ۶- ساختار مولکولی سالیسیلیک استر به عنوان عامل بلاک کننده [۲۵].

B که حاوی ایزوسیانات بلاک شده است زمان پیش پخت به مقادیر بالاتری همچون ۴۵۰ ساعت افزایش پیدا می‌کند [۲۵].

جدول ۵- فرمولاسیون‌های حاوی HTPB به همراه عامل بلوکه کننده (B) و بدون عامل بلوکه کننده (A) [۲۵].

فرمولاسیون A (control)%wt	فرمولاسیون B (Blocked)%wt	مواد
۴۴/۸۶۵	۴۱/۸۵	R-45M
۳/۱۲	-	TDI
-	۱۲/۱۵	DDI diisocyanate
۸/۹۷	-	n-octylsalicylate
۰/۰۴۵	-	TEA
۳	۶	HX 868
۴۰	۴۰	Carbon Black
۱۰۰	۱۰۰	Total

جدول ۶- ویسکوزیته نمونه‌های حاوی عامل بلاک کننده (B) و بدون عامل بلاک کننده (A) در زمان‌های متفاوت [۲۵].

ویسکوزیته (kP)	فرمولاسیون B	فرمولاسیون A
۲	۳ ساعت	شروع
۴	۴۰ ساعت	۳ ساعت
۶	۱۷۵ ساعت	۵ ساعت
۸	۳۰۰ ساعت	۸ ساعت
۱۰	۴۰۰ ساعت	۱۰ ساعت
۱۲	۴۵۰ ساعت	۱۲ ساعت

۴- نتیجه‌گیری

بالا بودن کشش سطحی بایندر و افزایش سرعت واکنش پخت بعد از اضافه کردن عامل پخت سبب ایجاد مشکل در هنگام ریخته‌گری و افزایش ویسکوزیته سیستم می‌شود. کشش سطحی بالای بایندر می‌تواند مانع از تر شدن ذرات جامد شود که در آن صورت اختلاط مناسب و ریخته‌گری مناسب محصول غیرممکن می‌شود. برای غلبه بر این مشکل استفاده از یک عامل تر کننده به‌منظور کاهش کشش

مراجع

- [1] Agrawal, J. P. "High Energy Materials, Propellants, Explosives and Pyrotechnics"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011, 1-68.
- [۲] ملائی، احمد؛ رحیمی‌پور، محمدرضا؛ دهنوی، محمدعلی "مطالعه تجربی اثر پودر آلومینیم نانو ساختار بر خواص یک PBX پایه HMX"، مجله علمی پژوهشی مواد پراورزی، سال دهم، شماره ۳، شماره پیاپی ۲۷، ۶۹-۷۸، پاییز ۱۳۹۴.
- [3] Kumar, A. S.; Rao, V. B.; Sinha, R. K.; Rao, A. S. "Evaluation of Plastic Bonded Explosive (PBX) Formulations Based on RDX, Aluminum, and HTPB for Underwater Applications"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2010, 35, 359-364.
- [4] Daniel, M. A. "Polyurethane Binder Systems for Polymer Bonded Explosives"; Def. Sci. Technol. Organ. 2006.
- [5] Yan, Q. L.; Zeman, S.; Elbeih, A. "Recent Advances in Thermal Analysis and Stability Evaluation of Insensitive Plastic Bonded Explosives (PBXs)"; Thermochim. Acta, 2012, 537, 1-12.
- [6] Rae, P. J.; Goldrein, H. T.; Palmer, S. J. P.; Field, J. E.; Lewis, A. L. "Quasi-Static Studies of the Deformation and Failure of β -HMX Based Polymer Bonded Explosives"; Proc. R. Soc. A. 2002, 458, 743-762.
- [7] Nair, C. R.; Prasad, C. D. V.; Ninan, K. N. "Effect of Process Parameters on the Viscosity of AP/Al/HTPB Based Solid Propellant Slurry"; Journal of Energy and Chemical Engineering, 2013, 1, 1-9.

- [8] Li, H. X.; Wang, J. Y.; An, C. W. "Study on the Rheological Properties of CL-20/HTPB Casting Explosives"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2014, 11, 237-255.
- [9] Cuksee, M. T.; Allen, H. C. "Pot Life Extension of Isocyanate Cured Propellants by Aziridine Compounds"; US Patent 4,019,933, 1977.
- [10] Graessley, W. W. "The Entanglement Concept in Polymer Rheology"; *J. Chem. Eng. Mater. Sci.* 1974, 1-179.
- [11] نادری، قاسم؛ شکوهی، شیرین "رئولوژی"، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی امیر کبیر، چاپ اول، ۶۹-۱۰، ۱۳۸۹.
- [12] Gharia, J. S.; Sinha, R. K.; Trads, V. V.; Prakash, V.; Phadke, V. K. "Studies on Physico-Mechanical and Explosive Characteristics of RDX/HMX-Based Castable Plastic-Bonded Explosives"; *Def. Sci. J.* 1998, 48, 125-130.
- [13] Wei, Y.; Wang, J.; An, C.; Li, H. "Curing Reaction and Rheological Properties of the Slurry of an HTPB/CL-20-Based Composite Explosive"; *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.* 2015, 14, 437-451.
- [14] Hasegawa, K.; Takizuka, M.; Fukuda, T. "Bonding Agents for AP and Nitramine/HTPB Composite Propellants"; in AIAA, SAE, and ASME, Joint Propulsion Conference, 1983.
- [15] Perrault, G.; Francoeur, R.; Lavertu, R. "Composite explosives"; US Patent 4,116,734, 1978.
- [16] Teipel, U. ed. "Energetic Materials: Particle Processing and Characterization"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006, 433-508.
- [17] Cheng, D. C. H. "Viscosity-Concentration Equations and Flow Curves for Suspensions"; *J. Soc. Chem. Ind.* 1980, 1, 403-406.
- [18] امینی، سید مهدی؛ کشاورز، محمدحسین؛ قربانی فراز، محمد؛ موسوی آذر، علی؛ آقایی، مهدی "تاثیر آمونیم پرکلرات با دو اندازه (درشت و ریز) بر گرانیوی پیشرانه جامد مرکب"، مجله علمی پژوهشی مواد پُرانرژی، سال نهم، شماره ۲، شماره پیاپی ۲۳، پاییز ۱۳۹۳.
- [19] Barnes, H. A. "A Handbook of Elementary Rheology"; Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, 2000, 120-150.
- [20] Aulton, M. E.; Taylor, K. M. "Aulton's Pharmaceutics: The Design and Manufacture of Medicines"; Churchill Livingstone Elsevier: Edinburgh; Toronto, 2013, 400-550.
- [21] Kohga, M.; Hagihara, Y. "Effects of Addition of Surfactants on Viscosity of Uncured Ammonium Perchlorate/Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Propellant"; *Kayaku Gakkaishi*, 1998, 59, 167-173.
- [22] Florczak, B. "Viscosity Testing of HTPB Rubber Based Pre-Binders"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2014, 11, 625-637.
- [23] Mastrolia, E.; Michigian, H. "Processing Aids for Hydroxy-Terminated Polybutadiene Propellant"; US Patent 3,801,385, 1974.
- [24] Cucksee, M. T.; Allen, H. C. "Extension of Pot Life of HTPB Composite Propellants by Phosphine Oxides"; US Patent 3,974,004, 1976.
- [25] Graham, W. H.; Bevel, K. E.; Byrd, J. D.; Junior, K. E.; Shepard, I. G. "Process for Forming a Liner and Cast Propellant Charge in a Rocket Motor Casing"; US Patent 4,803,019, 1989.