

استفاده از عوامل پیوندی بورات استری در پیشراندهای جامد

منصور شهیدزاده^{۱*}، شادی نظری^۲

۱- دانشیار ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد

تهران-دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: mshahidzadeh@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۹۶/۸/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۲)

چکیده

عوامل پیوندی یکی از مهم‌ترین اجزاء تشکیل‌دهنده پیشراندهای جامد هستند که سبب تقویت برهمکنش میان ذرات جامد و بایندر می‌گردند. عوامل پیوندی متفاوتی تا کنون بررسی شده است و درباره مکانیسم عمل آن‌ها، مطالعات آزمایشگاهی کافی صورت گرفته است. در این مقاله ضمن معرفی بورات استرها به عنوان عامل پیوندی، به بررسی روش‌های تهیه بورات استر، کاربرد عوامل پیوندی بورات استری در پیشرانده چهار جزئی بر پایه HTPB، تأثیر عامل پیوندی بورات استر بر خواص مکانیکی پیشرانده حاوی RDX، اثر افزایش مقدار عامل پیوندی بورات استر بر خواص مکانیکی پیشرانده، مقایسه خواص مکانیکی پیشرانده‌های حاصل از عامل پیوندی بورات استر و MAPO، اثر عوامل پیوندی بورات استر بر فرایند پذیری پیشرانده‌ها و اثر عوامل پیوندی مختلف از جمله بورات استرها بر خواص بالستیکی پیشرانده؛ پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: پیشراندهای جامد، عوامل پیوندی، بورات استر.

Use of Borate Esters as Bonding Agents in Solid Propellants

M. Shahidzadeh, Sh. Nazari

Tehran- Maleke Ashtar University of Technology

(Received: 11/1/2017, Accepted: 12/23/2017)

Abstract

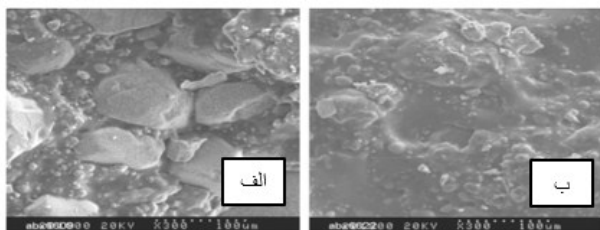
Bonding agents are one of the most important components of solid propellants that enhance the interaction between solid particles and binders. Many bonding agents have been reported so far and sufficient laboratory studies have been carried out on their mechanism of action. In this paper, while introducing borate esters as a bonding agent, the study of Borate ester preparation methods, Borate ester application in the four-component HTPB, the effect of borate ester bonding agent on mechanical properties of the propellant containing RDX, the effect of increasing the amount of BEBA on Mechanical properties of the propellants, comparison of mechanical properties of the propellants produced by BEBA and MAPO, the processor of propellants using propellants containing BEBA and the effects of various bonding agents, such as borate esters, on the propellant ballistic properties.

Keywords: Solid Propellants, Bonding Agents, Borate Ester.

۱- مقدمه

پیشرانه می‌شود. در شکل (ب) پیشرانه در حضور عامل پیوندی نمایش داده شده است که عامل پیوندی سبب جلوگیری از جدایش بین اکسیدکننده و سوخت فلزی در بایندر می‌شود و هم‌چنین خواص مکانیکی پیشرانه را بهبود می‌بخشد [۵].

تا کنون عوامل پیوندی زیادی گزارش شده است و در مورد مکانیسم عملکرد آن‌ها، تحقیقات زیادی صورت گرفته است که از جمله آن‌ها می‌توان به هیدانتوئین‌ها [۷ و ۶]، ایزوسیانات‌ها [۸ و ۹]، آزرین‌ها [۱۰-۱۳]، وینیل‌اترها [۱۴] و بازهای شیف [۱۱ و ۱۵] اشاره کرد. اما این عوامل پیوندی ذکر شده، دارای نتایج خوبی در پیشرانه‌های جامد چهار جزئی نبوده‌است. به همین دلیل اخیراً تحقیقاتی در مورد عامل پیوندی بورات استری^۷ صورت گرفته است که در بهبود خواص مکانیکی پیشرانه‌های جامد چهار جزئی دارای عملکرد موفق بوده است. سنتز عامل پیوندی بورات استر که در پیشرانه AP/RDX/Al/HTPB مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ به دلیل دارا بودن ساختار منحصر به فرد اتم بور و ویژگی اسید لوویس مشتقات آن، شرکت گروه‌های OH انتهایی موجود در ساختار عامل پیوندی بورات استری در واکنش پخت؛ یک عامل پیوندی مناسب جهت بهبود خواص مکانیکی و فرایند پذیری بهتر پیشرانه‌های حاوی نیترامین، تلقی می‌شود [۱۶].



شکل ۱- تصویر الکترونی از یک پیشرانه: (الف) پیشرانه بدون حضور عامل پیوندی (ب) پیشرانه در حضور عامل پیوندی [۵].

۲- عوامل پیوندی بورات استری

بورات استرها دسته‌ای از عوامل پیوندی هستند که در بهبود خواص مکانیکی پیشرانه‌های جامد چهار جزئی دارای عملکرد موفق بوده است. بورات‌استرها غیر فرار، حساس به هیدرولیز و نسبتاً غیر سمی هستند. در شکل (۲) ساختار کلی عامل پیوندی بورات استری نمایش داده شده است. R موجود در ساختار، پلی‌اتر کوتاه زنجیر است.

پیشرانه‌های جامد، مواد پراثرژی هستند که با یک روش کنترل شده و قابل پیش بینی به آرامی و بدون انفجار می‌سوزند و حجم زیادی گاز داغ با وزن مولکولی پایین ایجاد می‌کنند. این گازها برای به پیش راندن یک پرتابه مورد استفاده قرار می‌گیرند. معمولاً پیشرانه‌های جامد به دو دسته‌ی کلی دو پایه^۲ و کامپوزیت^۳ تقسیم‌بندی می‌شوند [۴-۱].

پیشرانه‌های کامپوزیت از سه جزء اصلی بایندر، اکسیدکننده و سوخت فلزی تشکیل شده است و تقسیم بندی‌های مختلفی برای آن‌ها وجود دارد. پیشرانه‌های جامد کامپوزیت را از نظر تعداد اجزاء می‌توان به دو دسته سه جزئی و چهار جزئی تقسیم بندی کرد. اجزاء پیشرانه‌های جامد سه جزئی شامل سوخت، اکسیدکننده و بایندر است و اجزاء پیشرانه چهار جزئی شامل سوخت، بایندر اکسیدکننده و پرکننده اثرژی زا است.

عامل پیوندی^۴ یکی از مهم‌ترین اجزاء تشکیل دهنده سوخت‌های جامد است که سبب تقویت برهمکنش میان ذرات جامد و بایندر می‌گردد و کمتر از ۱ درصد وزنی پیشرانه را تشکیل می‌دهد. عوامل پیوندی در غلظت‌های بسیار کم و در حین فرایند اختلاط به پیشرانه افزوده می‌شوند. استفاده مقدار کمتری از عوامل پیوندی نسبت به سایر اجزاء پیشرانه، سبب انتخاب پذیری و بهبود عملکرد پیشرانه می‌شود.

عوامل پیوندی، دارای سطوح فعال هستند که بر روی ذرات جامد جذب می‌شود و از طریق برهمکنش نوع دوم (پیوند هیدروژنی و دوقطبی- دوقطبی)، پوششی بسیار نازک بر روی سطح ذرات اکسید کننده تشکیل می‌دهد. این پوشش پلیمری به علت داشتن گروه‌های عاملی هیدروکسیل و یا آمینو، با گروه‌های فعال موجود در فرمولاسیون پیشرانه مانند گروه‌های فعال بایندر، اتصال‌های شیمیایی ایجاد می‌کند و سبب بهبود اتصال بایندر و اکسیدکننده می‌شود.

متناسب با نوع بایندر، اکسیدکننده‌ها و مواد موجود در فرمولاسیون پیشرانه، طراحی عامل پیوندی متفاوت است. به علت وجود بعضی محدودیت‌ها، برخی عوامل پیوندی به صورت اختصاصی عمل می‌کند. شکل (۱) تصویر الکترونی^۵ از یک پیشرانه را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌کنید در شکل (الف) پیشرانه بدون حضور عامل پیوندی است و اکسید کننده و سوخت فلزی به صورت غیر یکنواخت در بایندر حضور دارند. عدم حضور عامل پیوندی سبب جدایش، واثرشدگی^۶ و هم‌چنین سبب تضعیف خواص مکانیکی

7- Borate Ester Bonding Agent (BEBA)

1- Propellant
2- Double Base
3- Composite
4- Binding Agent
5- SEM
6- Dewetting

۳- روش‌های تهیه بورات استر

استرهای اورتو بوریک اسید بیش از صد سال است که شناخته شده است. تعدادی از روش‌های تهیه بورات استر در جدول (۱) نمایش داده شده است که شامل:

واکنش الکل (یا فنول) با تری کلرید بور (واکنش ۱)، استات بور (واکنش ۲)، بوریک اسید (واکنش ۳)، اکسید بور (واکنش ۴)، سدیم بور هیدروکساید (واکنش ۵) و مبادله استری (واکنش ۶) است.

آب محصول جانبی واکنش تعادلی استری شدن است که توسط تقطیر آزنوتروپی با مقدار زیادی الکل یا در یک محیط بی‌اثر، یا با هیدروژن زدایی با سولفوریک اسید، سولفات مس یا اکسید بور حذف می‌شود (واکنش ۷).

گزارش‌های استنلی و همکارانش [۲۰]. نشان می‌دهد که بورات استرها به عنوان یک حدواسط در تبدیل آلکن به الکل است. در تبدیل آلکن به آلکیل سولفات، آلکیل فسفات یا آلکاریل سولفونات با جذب اسید یا استر اسید؛ بورات استر تشکیل شده بر روی واکنش‌های بعدی با بوریک اسید، تقطیر و هیدرولیز به الکل می‌شوند (واکنش ۸). بارنز و همکارانش، توانستند تولید متیل، اتیل، پروپیل و بوتیل بورات‌ها را از واکنش اترات تری فلوئورید با الکل و الکل‌های سدیم تهیه کنند (واکنش ۹) [۲۰].

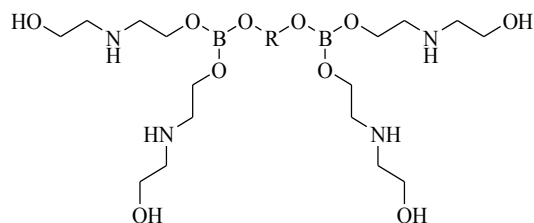
۴- سنتز عوامل پیوندی بورات استر پلیمری

به صورت کلی برای تشکیل عوامل پیوندی بورات استر پلیمری نیاز است که یک پلی آل، یک بورات استر $B(OR)_3$ و دی آل کوچکی مانند دی اتانول آمین که دارای دو گروه OH است، به نسبت مولی ۴:۲:۱ در واکنش مبادله استری شرکت کنند [۱۶]. محصول نهایی این واکنش که حالت مایع ویسکوز دارد، می‌تواند برهمکنش خوبی با شبکه پلیمری و بایندر داشته باشد [۱۹]. در شکل (۴) شمای کلی تهیه عوامل پیوندی بورات استری نمایش داده شده است.

برای سنتز انواع مختلف عوامل پیوندی بورات استری، می‌توان گزینه‌های ذیل را در مورد تغییر مواد اولیه آن‌ها مورد بررسی قرار داد:

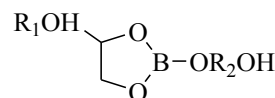
تغییر پلی آل: با استفاده از پلی آل‌های مختلف مانند پلی پروپیلن گلاکول، PEG و PEGA، انواع گوناگونی از خانواده عامل پیوندی بورات استری تهیه می‌شود.

تغییر گروه آلکیل بورات استر: به دلیل خروج گروه‌های آلکیل به صورت الکل در طی واکنش مبادله استری، تغییر گروه‌های آلکیل در ساختار و ترکیب محصول نهایی تاثیرگذار نمی‌باشد.



شکل ۲- ساختار کلی عامل پیوندی بورات استری [۵].

عوامل پیوندی بورات استری می‌تواند دارای حلقه ۵ عضوی باشد که ساختار کلی آن‌ها در شکل (۳) نمایش داده شده است. R_1 و R_2 حاضر در ساختار عامل پیوندی بورات استر حلقوی، پلی‌اترها یا کوتاه زنجیر هستند [۱۷].



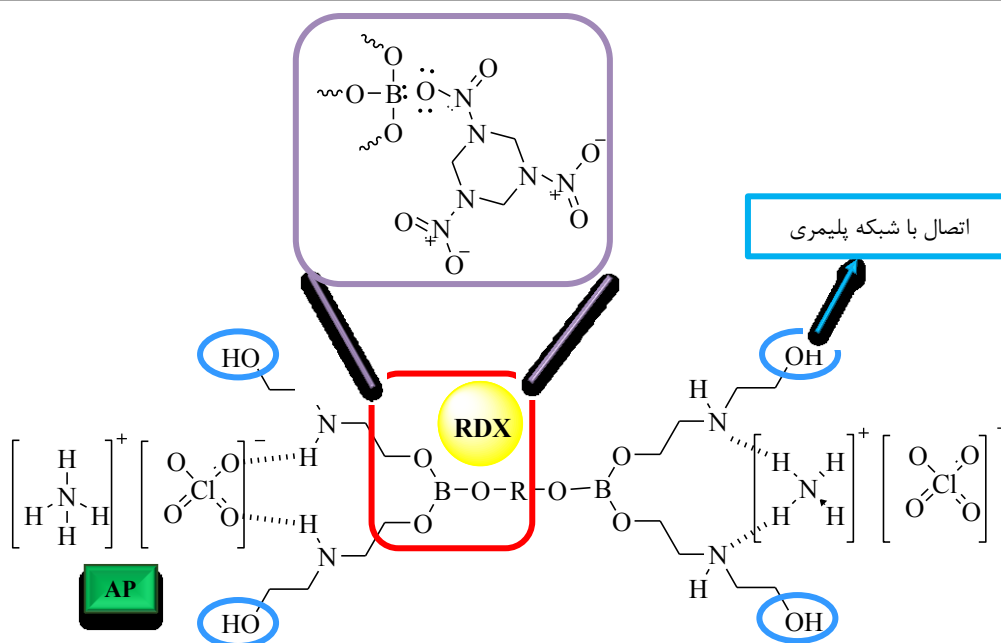
شکل ۳- ساختار کلی عامل پیوندی بورات استری دارای حلقه ۵ عضوی [۱۷].

همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، اتم بور موجود در ساختار عوامل پیوندی بورات استری، به دلیل دارا بودن ویژگی اسید لوویس، می‌تواند با اتم اکسیژن دارای جفت الکترون آزاد ذره نیترامین (RDX) که در این‌جا به عنوان باز لوویس عمل می‌کند؛ برهمکنش اسید-باز داشته باشد. هم‌چنین توسط گروه OH انتهایی موجود در ساختار عامل پیوندی بورات استر، توانایی برهمکنش با شبکه پلیمری از طریق پیوند کوالانسی را دارد. عامل پیوندی بورات استری از طریق پیوند هیدروژنی توانایی اتصال با آمونیوم پرکلرات^۱ را نیز دارد. بدین ترتیب بورات استرها می‌توانند به عنوان یک عامل پیوندی بسیار مناسب برای پیشرانه‌های چهار جزئی حاوی نیترامین مورد استفاده قرار گیرند [۱۸].

اولین عامل پیوندی بورات استری توسط پیش‌ماده بورات، مونومر کوتاه زنجیر پلی اتر (پلی اتیلن گلاکول) و واکنش مبادله استری^۲ دی اتانول آمین سنتز شده است.

در سال‌های اخیر شیمی‌دان‌ها به بررسی مشتقات دی اتانول آمین به منظور ایجاد پیوند بهتر BEBA با اجزاء پیشرانه چهار جزئی، پرداخته و دریافتند که مونومر متصل شده در ساختار مولکولی BEBA، تاثیر کمی بر خواص مکانیکی پیشرانه دارد [۱۹].

1-Ammonium Perchlorate (AP)
2- Transesterification

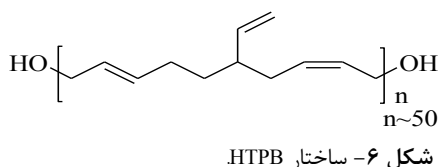


شکل ۴- نحوه اتصال عامل پیوندی بورات استری با ذره RDX، شبکه پلیمری و آمونیوم پرکلرات در پیشرانه چهار جزئی.

به نسبت ۲:۱ استفاده می‌شود تا یک گروه هیدروکسیل آن در واکنش شرکت کند و گروه هیدروکسیل دیگر آن که به صورت آزاد است توانایی اتصال با بایندر را داشته‌باشد. در جدول (۲) مواد اولیه تعدادی از عوامل پیوندی بورات استری مختلف نمایش داده شده است [۱۸].

۵- کاربرد عامل پیوندی بورات استری در پیشرانه چهار جزئی HTPB

پیشرانه‌های چهار جزئی بر پایه HTPB که ساختار شیمیایی آن در شکل (۶) نمایش داده شده است، کاربرد گسترده‌ای در موتور راکت های سوخت جامد دارد.



پیشرانه‌های جامد چهار جزئی AP/RDX/Al/HTPB، به دلیل برهمکنش ضعیف بین ماتریس^۱ و پرکننده^۲ های پراورزی مانند RDX پتانسیل واثرشدگی و جدایش بین بایندر- پرکننده را دارند. در بیشتر موارد، "واثرشدگی" دلیل اصلی تضعیف خواص مکانیکی پیشرانه جامد می‌شود که این خواص مکانیکی بسیار مهم و مورد نیاز برای عملکرد بهتر پیشرانه چهار جزئی HTPB، است و تضعیف آن، مشکل‌ساز خواهد بود.

جدول ۱- روش‌های تهیه بورات استر [۲۰].

شماره	واکنش
۱	$3ROH + BCl_3 \rightarrow (RO)_3B + 3HCl$
۲	$6ROH + (CH_3COO)_4B_2O \rightarrow 2(RO)_3B + 4CH_3COOH + H_2O$
۳	$3ROH + H_3BO_3 \rightarrow (RO)_3B + 3H_2O$
۴	$6ROH + B_2O_3 \rightarrow 2(RO)_3B + 3H_2O$
۵	$3ROH + NaBH_4 + H^+ \rightarrow (RO)_3B + 4H_2 + Na^+$
۶	$3ROH + (R'O)_3B \rightarrow 3(RO)_3B + 3R'OH$
۷	$3ROH + B_2O_3 \rightarrow (RO)_3B + H_3BO_3$
۸	$3SO_2(OEt)_2 + H_3BO_3 \rightarrow 3SO_2(OEt)OH + (EtO)_3B$ $\downarrow H_3BO_3$ $3H_2SO_4 + (EtO)_3B$
۹	$F_3O(C_2H_5)_2 + 3NaOCH_3 + CH_3OH \rightarrow [B(OCH_3)_3 + CH_3OH] + 3NaF + (C_2H_5)_2O$

تغییر دی‌آل کوچک: از یک دی‌آل کوچک مانند دی‌اتانول آمین‌های مختلف می‌توان ترکیب‌های متفاوتی از خانواده عامل پیوندی بورات استری تهیه کرد. از دی‌اتانول آمین و بورات استر

1- Matrix
2- Filler

جدول ۲- مواد اولیه تعدادی از ترکیب‌های خانواده عوامل پیوندی بورات استری با استفاده از ترکیب تری بوتیل بورات [۱۸].

نام	پلی آل	دی آل کوچک
BEBA-1	پلی اپی کلرو هیدرین	N-متیل N,N-دی اتانول آمین
BEBA-2	پلی پروپیلن گلایکول	N-بوتیل N,N-دی اتانول آمین
BEBA-3	پلی اتیلن گلایکول آدیپات	N-(۲-سیانو اتیل) دی اتانول آمین
BEBA-4	پلی بوتیلن آدیپات	N,N-دی هیدروکسی اتیل-۳-آمین متیل پروپیونات
BEBA-5	پلی اتیلن گلایکول	دی اتانول آمین

ذرات و شبکه پلیمری می‌شود و خواص مکانیکی پیشرانه حاوی ماده RDX را بهبود می‌بخشد [۱۷].

۷- اثر افزایش مقدار BEBA بر خواص مکانیکی پیشرانه

اثر عامل پیوندی BEBA بر خواص مکانیکی پیشرانه با تغییر مقدار BEBA بررسی شده است [۱۹]. نتایج موجود در جدول (۴) نشان می‌دهد که گروه‌های استر موجود در ساختار مولکولی BEBA سبب افزایش پیوستگی عامل پیوندی با پرکننده نیترامینی می‌شود. با افزایش مقدار BEBA، مقدار عامل پیوندی که جذب سطحی پرکننده از طریق برهمکنش فیزیکی یا شیمیایی می‌شود، افزایش می‌یابد و گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار مولکولی بایندر و عامل پیوندی با پلی‌ایزوسیانات عامل پخت، برای ایجاد یک لایه مدول پاره-شدگی بالا^۱ بر روی سطح ذرات پرکننده، واکنش می‌دهند. همچنین حداکثر استحکام کششی با افزایش مقدار BEBA، افزایش می‌یابد و عامل پیوندی بورات استری بیشتری در برهم کنش فیبر بایندر حضور خواهد داشت. اما هنگامی که محتوای عامل پیوندی به مقدار معینی افزایش می‌یابد، دانسیته شبکه (Cross-linked) افزایش یافته و میزان کرنش آن کاهش می‌یابد. از جدول (۴) می‌توان مشاهده کرد، زمانی که مقدار BEBA، ۰/۰۸ درصد است، ازدیاد طول پیشرانه دارای بیشترین مقدار است [۱۹].

۸- مقایسه خواص مکانیکی پیشرانه‌های حاصل از عوامل

پیوندی بورات استری و MAPO^۲

خواص مکانیکی شش پیشرانه تهیه شده از عوامل پیوندی بورات استری مختلف و MAPO که یک عامل پیوندی تجاری است؛ مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج تجربی خواص مکانیکی پیشرانه‌های مختلف در شرایط متفاوت در شکل (۷) نمایش داده شده است. به وضوح نشان داده شده است که خواص مکانیکی پیشرانه‌های تهیه شده از تمام عوامل پیوندی بورات استری به صورت قابل توجهی

مطالعاتی جهت بهبود خواص مکانیکی پیشرانه‌های چهار جزئی بر پایه HTPB صورت گرفته است و یکی از کارآمدترین روش‌ها، افزودن عوامل پیوندی به پیشرانه HTPB است. بهبود خواص مکانیکی پیشرانه جامد HTPB /RDX با استفاده از عوامل پیوندی بورات استری، در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۸].

۶- تأثیر عامل پیوندی بورات استری بر خواص مکانیکی پیشرانه حاوی RDX

به منظور بررسی تأثیر عامل پیوندی بورات استر بر خواص مکانیکی پیشرانه حاوی RDX، نمونه RDX/HTPB محتوی ۸۳/۵ درصد RDX مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج در جدول (۳) نمایش داده شده است.

جدول ۳- اثر عامل پیوندی بورات استر بر خواص مکانیکی پیشرانه RDX/HTPB [۷].

مقدار عامل پیوندی بورات استری	استحکام کششی (MPa)	استحکام فشاری (MPa)
۰	۰/۸۰	۵/۰۴
۰/۲	۱/۴۴	۱۳/۲۷

همان‌طور که ملاحظه می‌کنید، افزودن ۰/۲ درصد از عامل پیوندی بورات استر به پیشرانه حاوی RDX، سبب افزایش ۸۰ درصدی مقاومت کششی آن، از ۰/۸ مگاپاسکال به ۱/۴۴ مگاپاسکال شده است. همچنین مقاومت فشاری حدود ۱۶۳ درصد افزایش یافته است. خواص مکانیکی پیشرانه حاوی RDX به میزان قابل توجهی بهبود یافته است که این امر نشان‌دهنده توانایی اتصال بسیار عالی عوامل پیوندی بورات استری است.

عامل پیوندی بورات استری حاوی عنصر B قادر به برهمکنش با ماده RDX است و گروه‌های هیدروکسیل این عامل پیوندی سبب اتصال به شبکه پلیمری پلی یورتانی می‌شوند. عامل پیوندی بورات استری یک لایه دارای مدول بالا بر روی سطح ذرات RDX تشکیل می‌دهد که سبب افزایش نیروی اتصال بین این

1- High Modulus Tear Strength
2- Methyl Aziridinyl Phosphine Oxide

مورد استفاده قرار گرفته است و سبب آسان شدن واکنش با دیگر اجزای پیشرانه، جهت ایجاد خواص مکانیکی مطلوب ساختار شده است.

ساختار مولکولی BEBA-1 از پلی اپی کلرو هیدرین تهیه شده است. اثر کشندگی الکترون اتم کلر، برهمکنش بین عامل پیوندی بورات استری و پرکننده‌ها راتقویت می‌کند و منجر به بهبود خواص مکانیکی پیشرانه می‌شود.

نسبت به MAPO تجاری، بهبود یافته است. هم‌چنین می‌توان تفاوت در خواص مکانیکی پیشرانه‌های تهیه شده از عوامل پیوندی بورات استری مختلف را نیز مشاهده کرد.

خواص مکانیکی پیشرانه تهیه شده از BEBA-4 دارای بالاترین میزان استحکام کششی و ازدیاد طول است، در حالی که BEBA-1 کم‌ترین قدرت کششی و ازدیاد طول را دارد.

عامل پیوندی بورات استری نوع پنجم (BEBA-5) اغلب به عنوان عامل پیوندی بورات استری تهیه شده از اتصال مونومر با گروه‌های اتر

جدول ۴- اثر مقدار BEBA بر خواص مکانیکی پیشرانه‌ها [۱۹].

$-40^{\circ}\text{C},$ $100 \text{ mm} * \text{min}^{-1}$			$20^{\circ}\text{C},$ $100 \text{ mm} * \text{min}^{-1}$			$70^{\circ}\text{C},$ $2 \text{ mm} * \text{min}^{-1}$			خواص مکانیکی مقدار (%)
$\epsilon_b/\%$	$\epsilon_m/\%$	σ_m/MPa	$\epsilon_b/\%$	$\epsilon_m/\%$	σ_m/MPa	$\epsilon_b/\%$	$\epsilon_m/\%$	σ_m/MPa	
۴۵/۹	۴۳/۶	۱/۴۵	۴۵/۸	۴۰/۲	۰/۴۵	۵۱/۸	۴۴/۵	۰/۱۵	۰
۷۱/۳	۵۴/۲	۱/۶۴	۵۷/۵	۴۸/۶	۰/۵۵	۷۲/۹	۴۹/۰	۰/۲۶	۰/۰۵
۶۶/۳	۵۳/۲	۱/۹۷	۵۴/۳	۵۱/۲	۰/۷۷	۶۹/۰	۵۳/۲	۰/۳۲	۰/۰۸
۵۳/۷	۴۲/۵	۲/۰۵	۵۴/۱	۴۷/۵	۰/۸۲	۵۹/۶	۴۸/۹	۰/۳۵	۰/۱۰
۴۷/۸	۳۰/۵	۲/۱۰	۵۴/۶	۴۵/۵	۰/۸۸	۵۶/۴	۴۶/۱	۰/۳۸	۰/۱۲

بسیار مهم برای فرایند است. در بسیاری از موارد، ویسکوزیته پایین‌تر به معنی عملکرد بالاتر در فرایند پذیری است. در این مورد، مقدار هیدروژن فعال BEBA-5 برابر $7/683$ میلی مول بر گرم و مقدار pH آن $9/64$ است. اما محتوای هیدروژن فعال BEBA-4 برابر $7/197$ میلی مول بر گرم و ارزش pH آن $8/98$ است.

کاهش محتوای هیدروژن فعال عامل پیوندی سبب کاهش پیوند هیدروژنی در پیشرانه و منجر به کاهش ویسکوزیته آمیزه می‌شود. در همین حال، کاهش مقدار pH می‌تواند اثر کاتالیزوری عامل پیوندی بر واکنش بین ایزوسیانات و هیدروژن فعال را کاهش دهد [۸].

۱۰- اثر عوامل پیوندی مختلف بر خواص بالستیکی پیشرانه

اثر نمونه فاقد عامل پیوندی و عوامل پیوندی مختلف مانند MAPO، BEBA-4 بر سرعت سوزش پیشرانه در شکل (۹) نمایش داده شده است.

ساختار مولکولی BEBA-2 که از پلی (اپوکسی پروپیلن) تهیه شده است، حاوی گروه‌های جانبی متیل است. این گروه‌های متیل، منجر به نیروی برهمکنش ساختاری ضعیف بین اکسیژن اتری و ماتریس پلی-یورتان^۱، می‌شود.

گروه استر در هر دو عامل پیوندی BEBA-3 و BEBA-4 وجود دارد. این گروه‌های استر، برهمکنش را میان عوامل پیوندی بورات استری، پرکننده‌ها، پلی‌یورتان و پیشرانه تهیه شده از هر دو عامل پیوندی BEBA-3 و BEBA-4، افزایش داده و خواص مکانیکی را بهبود بخشیده است [۱۸].

۹- اثر عوامل پیوندی بورات استری بر فرایند پذیری پیشرانه‌ها

اثر عامل پیوندی بر فرایند پذیری پیشرانه با استفاده از ویسکوزیته آمیزه پیشرانه‌های حاوی BEBA-4 و BEBA-5، مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۸) نمودار تغییرات ویسکوزیته بر حسب زمان آمیزه پیشرانه‌های تهیه شده از BEBA-4 و BEBA-5 نمایش داده شده است.

از داده‌های شکل (۸) آشکار است که BEBA-4 می‌تواند مقدار قابل توجهی ویسکوزیته آمیزه را کاهش دهد، که این یک پارامتر

1- Polyuretane (PU)

از داده‌های شکل (۹) مشخص است که اختلاف قابل ملاحظه‌ای بین سرعت سوزش و نمای فشار پیشرانه تهیه شده از عامل پیوندی MAPO، عامل پیوندی BEBA-4 و نمونه فاقد عامل پیوندی، اختلاف قابل ملاحظه‌ای وجود ندارد؛ در نتیجه عامل پیوندی اثر ناچیزی بر روی سرعت سوزش پیشرانه دارد [۱۸].

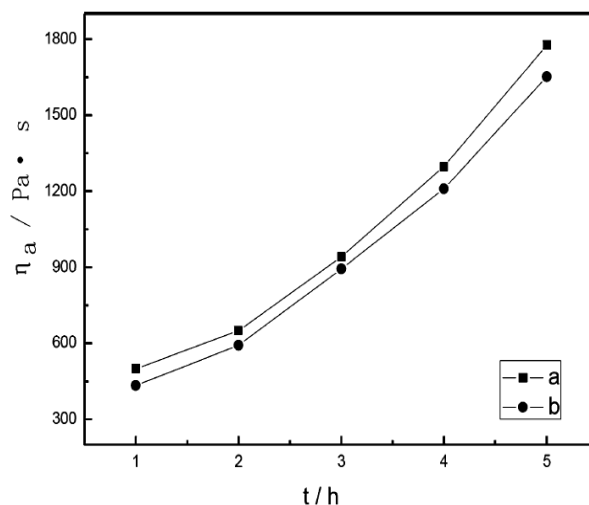
۱۱- نتیجه‌گیری

عوامل پیوندی یکی از مهم‌ترین اجزاء تشکیل دهنده سوخت‌های جامد است که سبب تقویت برهمکنش میان ذرات جامد و بایندر می‌گردد. بورات استرها دسته جدیدی از عوامل پیوندی هستند که برای تقویت برهمکنش بین ذرات نیترامین و بایندر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سنتز این نوع از مواد پلیمری می‌توان از تری بوتیل بورات در واکنش مبادله استری با یک پلی ال و یک N-آلکیل دی اتانول آمین استفاده کرد. در نهایت عملکرد هر کدام از این عوامل پیوندی بورات استری در آمیزه پیشرانه به کار گرفته شده و خواص مکانیکی آن‌ها ارزیابی گردیده است.

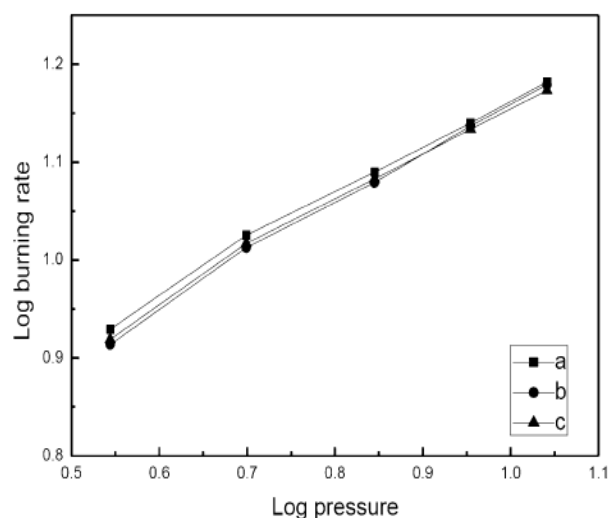
در این گزارش عوامل پیوندی بر پایه بورات استر که با مشتقات مختلف دی اتانول آمین تهیه شده‌است، مورد بررسی قرار گرفت.

آزمون خواص مکانیکی از پیشرانه‌هایی که بورات استر به عنوان عامل پیوندی در آن قرار گرفته است نشان می‌دهد که کارایی عامل پیوندی بورات استر کاملاً وابسته به ساختار دی اتانول آمین است.

نتایج نشان می‌دهد عوامل پیوندی بورات استری BEBA-3 و BEBA-4 که با استفاده از N- (۲- سیانو اتیل) دی اتانول آمین و N,N-دی هیدروکسی اتیل- ۳- آمین متیل پروپیونات سنتز شده است، بهترین خواص را در تقویت برهمکنش بایندر- فیلر در پیشرانه چهار جزئی، دارا است.



شکل ۸- نمودار تغییرات ویسکوزیته بر حسب زمان آمیزه پیشرانه‌های تهیه شده از (a) BEBA-5 (b) BEBA-4



شکل ۹- نمودار تغییرات سرعت سوزش بر حسب فشار در پیشرانه‌های تهیه شده از (a) فاقد عامل پیوندی (b) حاوی عامل پیوندی MAPO (c) حاوی عامل پیوندی BEBA-4.

مراجع

- [1] Davenas, A. "Solid Rocket Propulsion Technology"; SNPE, France, 1993.
- [2] Amtower, P. K. "Propellant Formulation"; US Patent, 7011722, 2006.
- [3] Bailey, A.; Murray, S. G. "Explosives Propellant and Pyrotechnics"; Royal Military College of Science, Shriveham (UK), 2000.
- [4] Harbert, B. C. "Manganese Salt Additives For Aluminized Propellants"; US Patent, 3245850, 1966.
- [5] Zhang, X. L.; Liu, M. E.; Liu, W. Z.; Deng, J. R. "Synthesis and Interfacial Adhesion Interaction of Borate Ester Bonding Agents Used for HTPB Propellant"; Propellants. Explos., Pyrotech, 2016, 41, 814-821.
- [6] محسنی، محسن؛ میرعابدینی، سید مجتبی؛ شامردانی، خشایار "بهبود چسبندگی پوشش اپوکسی روی زیربند آلومینیوم با استفاده از ترکیبات سیلان؛" مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال شانزدهم، شماره ۲، صفحه ۱۱۰-۱۰۳، ۱۳۸۲.
- [7] Consaga, J. P. "Dimethyl Hydantoin Bonding Agents in Solid Propellants", US Patent, 4 214 928, 1980.

- [8] Kishore, K.; Rajalingam, P. "The Bonding Ability and Bonding Site of a new Ferrocene Based Silicon Compound in Composite Solid Propellants", *Polymer Science*, 1986, 24, 471-476.
- [9] Consaga, J. P. "Bonding Agent for Copposite Propellants", US Patent, 4 944 815, 1990.
- [10] Wang, B.; Liu, X. "Study on Condition of Elongation Increasing of HTPB Propellant Using MAPO"; *Journal of Propulsion Technology*, 1998, 19, 76-80.
- [11] Duchesne, G. L.; Perrault, G. "Curable Propellant Bonding Systems With Bonding Agent Combination"; US Patent, 4427468, 1984.
- [12] Finck, B. "Solid Propellant Containing an Aziridinyl Bonding Agent"; US Patent, 4747891, 1988.
- [13] Hamilton, R. S.; Wardle, R. B.; Hinshaw, J. C. "Oxazoline Bonding Agents in Composite Propellant"; US Patent, 5366572, 1994.
- [14] Hamilton, R. S.; Wardle, R. B.; Hinshaw, J. C. "Vinyl Ethers as Nonamonia Producing Bonding Agent in Composite Propellant Formulation", US Patent, 5336343, 1994.
- [15] Wallace, I. A. "Ambient Temperature Mix, Cast, and CURE Composite Propellant Formulations"; US Patent, 5 472 532, 1995.
- [16] CUI, R. X.; Zhang, W.; Chen, L. "Synthesis and Application of Borate Bonding Agents for AP/RDX/Al/HTPB propellant"; *J. Solid Rocket Technol.* 2012, 35, 372-375.
- [17] Yu, H.; MA, J.; Gao, D. P.; Zheng, B. H.; Yang, P. "Synthesis and Hydrolysis Kinetics of a five-Membered Heterocyclic Borate Ester"; *Chin. J. Energ. Mater.* 2014, 22, 1-6.
- [18] Zhang, X. L.; Liu, M. E.; Tan, X. L.; Peng, J.; Deng, J. R. "Synthesis and Application of Borate Ester Bonding Agents for a Four-Component Hydroxy-Terminated Polybutadiene Propellant"; *Propellants. Explos., Pyrotech.* 2015, 40, 831-837.
- [19] Zhang, X. L.; Liu, M. E.; Deng, J. R. "Synthesis and Application of Modified Borate Ester Bonding Agent for HTPB Propellant"; *Chin. J. Energ. Mater.* 2016, 24, 550-554.
- [20] Washburn, R. M.; Levens, E.; Albright, C. F.; Billig, F. A. "Preparation, Properties, and Uses of Borate Esters"; American Chemical Society: Washington, DC, 1959, 129-130.