

بهبود پایداری حرارتی و مطالعه رفتار سینتیک تخریب ماده منفجره پلاستیکی C4

در حضور آنتی‌اکسیدان ایرگانوکس ۱۰۱۰

سجاد دمیری^{۱*}، باقر لائینی^۲، علی موسوی آذر^۳، مهران حیاتی^۴

۱ و ۴- استادیار، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، ۳- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر - اصفهان

(تاریخ وصول: ۹۵/۳/۲۵، تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۴)

چکیده

ترکیب C4 یک فرمولاسیون منفجره بر پایه ماده منفجره سیکلوتتری متیلن تری نیترامین (RDX) و بایندر پلی‌ایزوبوتیلن (PIB) است که در که در اثر عوامل محیطی دما و اکسیژن، دچار تغییر رنگ و افت ویژگی‌های فیزیکی می‌گردد. در این تحقیق تأثیر غلظت‌های مختلف آنتی‌اکسیدان ایرگانوکس ۱۰۱۰ بر تخریب پلی‌ایزوبوتیلن و ماده منفجره C4 در دماهای مختلف با ردیابی کیفیت تغییرات شدت جذب طیف بینی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و تغییرات کمی شدت رنگ، آنالیز حرارتی و طیف‌سنجی مادون قرمز بازتابندگی کل تضعیف‌شده (ATR) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تجزیه و تحلیل‌های سینتیکی لازم با استفاده از روش آرنیوس جهت تخمین ثابت سرعت و انرژی فعال‌سازی (E_a) واکنش‌های تخریب و تغییر رنگ در فرآیندهای کهولت تسریع یافته برای ماده منفجره C4 و PIB در دماهای متفاوت بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که حضور آنتی-اکسیدان در مواد مذکور موجب کاهش نزدیک به ۲ الی ۳ برابری در سرعت تخریب و تغییر رنگ مواد مذکور با زمان و افزایش انرژی فعال‌سازی واکنش‌های تخریب آن‌ها می‌شود. مقادیر E_a به دست آمده نشان می‌دهد که در حضور ۰/۴ درصد آنتی‌اکسیدان، انرژی فعال‌سازی PIB از ۶۷/۴ kJ/mol به ۹۷/۸۰ kJ/mol و برای C4 از ۱۱۷/۸۸ kJ/mol به ۱۳۶/۸۰ kJ/mol افزایش می‌یابد. همچنین در شرایط مذکور و دمای ۸۰ °C، طبق روش وانت-هوف، طول عمر شیمیایی C4 بر مبنای تغییر رنگ نمونه‌ها، از ۱/۳ سال به ۲۵/۰ افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: ماده منفجره C4، آنتی‌اکسیدان، کهولت تسریع یافته، پایداری حرارتی، سینتیک.

Improvement in Thermal Stability and Study of Degradation Kinetics of C4 Explosive in the Presence of Irganox 1010 Antioxidant

S. Damiri*, B. Laeini, A. Mousavi-Azar, M. Hayati

Maleke Ashtsr University of Technology, Isfahan

(Received: 6/14/2016, Accepted: 9/25/2016)

Abstract

C4 composition is a explosive formulation based on cyclotrimethylenetrinitramine explosive (RDX) and polyisobutylene binder (PIB), which some environmental factors such as thermal and oxygen lead to change in its color and physical characteristics. In this research, the effect of different concentrations of Irganox 1010 antioxidant on thermal degradation and stability of PIB and C4 at different temperatures was investigated using ultraviolet-visible (UV-Vis.) absorption spectroscopy, colorimetric histograms, thermal analysis and attenuated total reflection (ATR) infrared spectroscopy techniques, then the quality, absorption and color of the materials were studied quantitatively. Also, the necessary kinetic analyses were evaluated by Arrhenius method to estimate the rate constants and activation energies (E_a) of the thermal degradation reactions, from accelerated aging results on C4 and PIB at different temperatures. The results show that presence of antioxidant in the mentioned materials leads to 2-3 times reduction in the degradation and color change kinetics, and also increasing of activation energy of reactions. In the presence of 0.4 wt. % antioxidant, activation energies are increased from 67.4 to 97.8 kJ/mol for PIB, and from 117.88 to 136.80 kJ.mol for C4. Moreover, the chemical lifetime of C4 based on the color change, predicted using Vant-Hoff equation, in the temperature of 80.0 °C and the presence of 0.4 wt. % antioxidant, are changed from 1.3 to 25.0 years.

Keywords: C4 Explosive, Antioxidant, Accelerated Ageing, Thermal Stability, Kinetics.

۱- مقدمه

باند‌های دوگانه و گروه‌های نیتروآمین ($N-NO_2$) مربوط به مواد منفجره‌ای مانند RDX یا HMX خیلی قابل ملاحظه نیست. با این حال نباید محصولات تجزیه RDX و HMX را در فرایندهای پیرشدگی بی‌تأثیر دانست [۸-۵]. تعدادی از اصلی‌ترین مکانیسم‌های کهولت در اجزای پلیمری PBX ها، به اختصار ناشی از ایجاد رادیکال‌های آزاد پلیمر (P^*) با اکسیژن برای تشکیل رادیکال‌های پراکسیدی در دماهای بالا است [۱۰-۹]. همچنین در تخریب نوری با تابش‌های خورشیدی، اشعه UV توسط کروموفورها جذب شده و حالت‌های برانگیخته ماکرومولکول‌ها فعال می‌شود. جذب انرژی توسط پلیمر منجر به تشکیل رادیکال‌های آزاد با تفکیک پیوندهای C-H در زنجیره پلیمری، واکنش رادیکال‌ها با اکسیژن و واکنش‌های تفکیکی و تجمعی متنوعی می‌گردد [۱۱].

علت اصلی کهولت مواد منفجره پلاستیکی از جمله C4، شکست زنجیره‌های اصلی پلیمر از طریق مکانیسم رادیکالی و اتصالات عرضی مجدد است. مکانیسم تخریب پلیمر PIB توسط تعدادی از محققین به صورت تجربی و آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲]. طبق این بررسی‌ها، احتمال تخریب و تجزیه همولتیک^۷ زنجیر و واکنش‌های دپلمریزاسیون یا واکنش‌های انتقال هیدروژن و تشکیل پیوندهای دوگانه وجود دارد [۱۳]. در پی جدا شدن یک هیدروژن آللی، امکان تشکیل چهار رادیکال از شکست پلیمر وجود دارد که فقط یکی از این رادیکال‌ها پایدار است و باعث تشکیل رادیکال ترشیو هیدروپروکساید می‌شود. تحت تجزیه همزمان، رادیکال گروه‌های کتونی به عنوان یکی از محصولات به وجود می‌آید [۱۴]. از طرف دیگر ماده منفجره RDX موجود در C4 نیز در فرایندهای کهولت می‌تواند دچار فرایندهای تخریب گردد. با مطالعات و آزمایش‌هایی که بر روی تخریب RDX صورت گرفته است سه مکانیسم برای تخریب RDX پیشنهاد شده است: در حالت اول، شکست سه پیوند C-N تبدیل RDX به سه مولکول CH_2NNO_2 ، در حالت دوم، تجزیه پیوند N-N و تبدیل به رادیکال دی‌اکسید نیتروژن و رادیکال RDX آمینی و در حالت سوم، حذف HONO است که در آن همزمان شکستن پیوند N-N و پیوند C-H حلقه انجام می‌پذیرد و منجر به تشکیل پیوند O-H و در نهایت تشکیل HONO می‌شود [۱۵-۱۶].

آنتی‌اکسیدان‌ها با از بین بردن حد واسط رادیکالی باعث پایان دادن به واکنش‌های زنجیری و پایدارسازی پلیمرها می‌شوند [۱۷]. از انواع آنتی‌اکسیدان‌ها می‌توان به ترکیبات فنولی مانند ایرگانوکس^۸، ایرگانوکس^۹ نوع ۱۰۷۶ و اتانوکس^{۱۰} نوع ۱۳۴ [۱۹-۱۸]، ترکیبات آلی گوگردار مانند دی‌آکیل‌دی‌تیوفسفات روی یا تیو-دی‌پروپیونیک‌اسید

مواد منفجره پلاستیکی (PBX)^۱ دسته وسیعی از مواد منفجره بلوری پوشش دهی و پیوند داده‌شده با پلیمرها هستند که دارای چگالی بارگذاری، استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، ایمنی در حمل‌ونقل و کیفیت عملکرد بالاتر نسبت به مواد بلوری می‌باشند. پیوند دهنده‌های پلیمری در این مواد منجر به کاهش احتراق نقاط داغ ناشی از اصطکاک یا تنش‌های برشی می‌شوند و با بهبود مدول الاستیسیته مخلوط، باعث کاهش حساسیت به ضربه و شوک‌های انفجاری در PBX می‌گردند [۱]. ترکیب انفجاری C4 نیز یکی از مواد منفجره پلاستیکی و نظامی متداول است که دارای چهار کلاس فرمولاسیون، حاوی ۹۱-۹۰ درصد وزنی ماده منفجره سیکلو تری متیل تری نیتروآمین (RDX)^۲ و ۱۰-۹ درصد وزنی بایندر پلی ایزو بوتیلن (PIB)^۳ است و در صورت لزوم ۱/۲۵ درصد علامت‌گذار^۴ ۳و۲-دی متیل-۳و۲-دی نیتروبوستان (DMDNB) و ۰/۲ درصد مواد رنگی نیز به فرمولاسیون اضافه می‌شود [۲].

کلیه مواد پرنرژزی و PBX ها از جمله ترکیب C4، در طول دوره انبارداری و نگهداری، در اثر تأثیر عوامل محیطی مختلف و برهمکنش بین اجزای فرمولاسیون‌ها دچار فرایندهای متنوع کهولت^۵ می‌شوند. تغییر در ویژگی‌های فیزیکی و یا شیمیایی یک ماده با زمان، در شرایط محیطی مشخص، که منجر به بهبود یا افت ویژگی‌های آن می‌شود را کهولت می‌گویند [۲]. این فرایندها، که معمولاً به دو نوع کهولت شیمیایی و فیزیکی تقسیم‌بندی می‌شوند، نه تنها موجب افت خواص فیزیکی و عملکردی آن‌ها می‌گردند، بلکه می‌توانند سبب بروز انفجارهای خود به خودی نیز گردند. لذا داشتن اطلاعات دقیق درباره خصوصیت و ماهیت فرایندهای شیمیایی و فیزیکی که بر روی فرمولاسیون‌های مختلف در حین کهولت رخ می‌دهد از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است. عوامل مختلفی چون دما، رطوبت، مهاجرت^۶ اجزاء، ارتعاشات و تنش‌های مکانیکی، ناسازگاری بین اجزاء، میکروارگانیزم‌ها و موارد متنوع دیگر می‌توانند سبب به وجود آمدن تغییرات در خواص PBX ها شوند [۴-۲]. در مواردی که نمونه‌ها در تماس با هوا باشند، کهولت می‌تواند از طریق مکانیسم رادیکالی به وسیله اکسیژن آغاز گردد. این عامل منجر به افزایش اتصالات عرضی یا شکستن زنجیره‌های اصلی در بایندر می‌گردد که منجر به سخت‌تر شدن نمونه‌های PBX می‌شود که با تشکیل گروه‌های کربونیل و هیدروکسی همراه است [۵]. کهولت در مواد منفجره بیشتر به علت مواد همراه مانند پلیمرها و نرم‌کننده‌هاست و تخریب ناشی از واکنش‌های بین

7- Homolytic Fragmentation

8- Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)

propionate) : Irganox 1010

9- Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-Propionate: Irganox

1076

10- Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate : Ethanox 314

1- Plastic Bonded Explosive (PBX)

2- Cyclonit or Cyclo Trimethylenetrinitramine

3- Polyisobutylene

4- Taggant (Tagging Agent)

5- Ageing

6- Migration

منفجره در دماهای بالا را ارتقاء داد. برای پایداری ترکیب انفجاری سمتمکس^۷ نوع H (RDX ۴۹/۸؛ PETN ۵۰/۲٪ و رابر استاین- بوتادین) که از نظر ظاهری شبیه به C4 و خمیری است نیز از آنتی اکسیدان، نرمال- فنیل- ۲- نفتیل آمین^۸ استفاده شده است [۲۸]. در سال ۲۰۰۹ مطالعاتی توسط ورلسکی و همکارانش [۲۹] برای افزایش طول عمر ماده منفجره پلاستیکی PBX-9501 که حاوی ۹۵٪ ماده منفجره HMX و ۵٪ بایندر (Estane 5703 ۵۰٪) و ۵۰٪ نرم کننده BDNPA/F^۹ است از آنتی اکسیدان ایرگانوکس ۱۰۱۰^{۱۰} استفاده کردند و با کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)^{۱۱} تغییرات کم جرم مولکولی بایندر را در آزمون‌های کهولت تسریع یافته با گذشت زمان بررسی نمودند. گزارش‌هایی نیز در زمینه استفاده از آنتی اکسیدان فنولی ۲و۲- متیلن بیس (۴- متیل - ۶- ترشیو بوتیل) فنول در مواد منفجره انعطاف پذیر بر پایه RDX [۳۰] و در یک PBX پخت- ریخته گری بر پایه RDX و HTPB^{۱۲} [۳۱]، استفاده از Ethanox-702 در یک فرمولاسیون انفجاری ترموباریک بر پایه HMX، آلومینیم و HTPB [۳۲] نیز ارائه شده است.

در این تحقیق سعی خواهد شد با بهره‌گیری از یک آنتی اکسیدان مناسب در بافت ترکیب C4 اقدامات لازم برای افزایش پایداری حرارتی و مقاومت در برابر اکسیژن پلیمر PIB و ترکیب انفجاری C4 صورت گیرد. جهت اجرای کار، نمونه‌های مختلف پلیمر PIB و ترکیب انفجاری C4 در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف آنتی اکسیدان تحت آزمون‌های کهولت تسریع یافته در دماهای مختلف قرار گرفتند و به طور متناوب با گذشت زمان، روند تخریب حرارتی آن‌ها بر مبنای تغییرات شدت رنگ و جذب طیف بینی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) ردیابی شدند. سپس بررسی‌های سینتیکی لازم جهت ارزیابی تأثیر آنتی اکسیدان بر پایداری نمونه‌ها صورت گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

ترکیب انفجاری C4 کلاس (۱) مطابق با استاندارد دفاعی MIL-C-45010A، حاوی ماده انفجاری RDX به میزان ۹۱٪ و ۹٪ بایندر پلی ایزوبوتیلن گرید Oppanol B-150 محصول شرکت آلمانی باسف^{۱۳} و بدون افزودنی DMDNB که معمولاً به عنوان نشان‌گذار به ترکیب اضافه می‌شود استفاده شد. حلال هگزان نرمال خریداری شده از شرکت مرک جهت اختلاط آنتی اکسیدان با نمونه‌های PIB و C4 بکار رفت.

برای تثبیت گریس‌ها، الاستومرها، و پلاستیک‌ها [۲۱-۲۰]، ترکیبات فسفری مانند تریس (نونیل فنیل) فسفیت^۱ (TNPP) به عنوان تثبیت کننده الاستومرهای غیراشباع [۲۲]، غیرفعال کننده‌های فلزی^۲ مانند اتیلن دی آمین تترا استیک اسید^۳ برای افزایش طول عمر عایق پلی اولفین در تماس با فلز مس در سیم‌های برق [۲۳] و آمین‌های بازدارنده اشاره نمود [۲۵-۲۴].

رنگ و خواص ظاهری پلیمر پلی ایزوبوتیلن (PIB) مورد استفاده در ترکیب انفجاری C4 با گذشت زمان و در اثر عوامل دما و اکسیژن هوا دچار افت قابل ملاحظه‌ای می‌گردد. جهت انتخاب آنتی اکسیدان مناسب برای ترکیب C4، معیارهایی مانند قابلیت مهار اکسیژن محیط، مقاومت در برابر حرارت، نقطه ذوب مناسب، رنگ سفید یا روشن، غیر سمی بودن، دارای قیمت مناسب، pH خنثی و سازگاری با پلیمر و مواد منفجره مهم است. آنتی اکسیدان‌های فنولی به دلیل داشتن بیشتر این ویژگی‌ها و قابلیت استفاده در محدوده دمایی گسترده‌تر در شرایط نگهداری نسبت به سایر آنتی اکسیدان‌ها، تثبیت کننده‌های بسیار مؤثرتری می‌باشند. لازم به ذکر است که محدوده دمایی مناسب یکی از معیارهای اصلی در انتخاب آنتی اکسیدان‌ها است. فنول‌های بازدارنده در دماهای بالا و پایین (۳۰۰-۰°C) پایدار کننده‌های بسیار مؤثری هستند. فسفیت هیدروکسیل آمین‌ها عملکرد بسیار خوبی در محدوده دمایی ۳۰۰-۱۵۰°C، تیوسینر جیست^۴ و تثبیت کننده آمینی بازدارنده نور آمینی^۵ (HALS) عملکرد بسیار عالی و طولانی مدتی در دمای پایین‌تر از ۱۴۰°C از خود نشان می‌دهند. اگرچه بازدارنده نور آمینی معمولاً برای حفاظت در برابر اشعه ماوراءبنفش بیشتر استفاده می‌شود، آن‌ها تثبیت کننده‌های حرارتی بسیار عالی در دماهای زیر ۱۲۵°C برای نگهداری طولانی مدت می‌باشند [۲۶-۲۴]. همچنین، ترکیبات فنولی چندین دهه است که به صورت آنتی اکسیدان در فرایندهای صنعتی استفاده می‌شوند. فنول‌ها از الکل اسیدی تر هستند؛ pK_a هیدروکسی فنولی ۹/۹۵ را دارا است. توانایی ترکیبات فنولی برای غیرفعال کردن رادیکال‌های آزاد، از دو عامل ناشی می‌شود، اسیدیته فنول‌ها و همچنین ویژگی انتقال الکترون‌های غیرمستقر [۱۸].

اطلاعات منتشر شده در مورد استفاده از آنتی اکسیدان‌ها در فرمولاسیون‌های انفجاری نسبتاً محدود است. در سال ۱۹۸۰ بنزیگر [۲۷] با استفاده از آنتی اکسیدان ایرگانوکس^۶ به مقدار ۱/۲٪ در فرمولاسیون منفجره X-۰۲۹۸ (HMX ۹۷/۵٪؛ ۱/۱۲٪ کوپلیمر استاین- اتیلن بوتیلن؛ ۱/۳۸٪ روغن پارافینی)، مقاومت این ماده

7- Semetx

8- N- Phenyl- 2- Naphthyl Amin

9- Eutectic Mixture of Bis(2,2-Dinitropropyl)Formal (BDNPF) and

Bis(2,2-Dinitropropyl)Acetal (BDNPA)

10- Irganox 1010

11- Gel Permeation Chromatography

12- Hydroxy-Terminated Polybutadiene (Htpb)

13- BASF

1- Tris(Nonylphenyl) Phosphite (TNPP)

2- Metal Deactivators

3- Ethylene Diamine Tetraacetic Acid (EDTA)

4 Thiosynergists

5- Hindered Amine Light Stabilizers (HALS)

6- Irganox

نمونه پلیمر همراه با حلال هگزان است که برای تهیه آن ابتدا پلیمر را به مقدار ۲ گرم توزین کرده و به هر نمونه به مقدار ۱۲ میلی لیتر حلال هگزان اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت در ظرف دربسته قرار داده شد تا حلال به داخل بافت پلیمر نفوذ کند، سپس حلال زدایی تحت خلأ انجام شد. برای آماده سازی سری سوم که پلیمر حاوی افزودنی آنتی اکسیدان است نیز پلی ایزو بوتیلن به مقدار ۲ گرم توزین و مانند سری قبل ۱۲ میلی لیتر حلال هگزان اضافه شد، سپس نمونه‌ها در ظرف دربسته قرار گرفت و به مدت ۷۲ ساعت زمان داده شد تا حلال کاملاً در بافت پلیمر نفوذ و آن را حل کند تا با افزودن آنتی اکسیدان، آنتی اکسیدان به طور یکنواخت در کل بافت پلیمر با غلظت یکسان پخش شود. پس از حل شدن پلیمر پلی ایزوبوتیلن، مرحله بعد، افزودن آنتی اکسیدان است که درصدهای وزنی مختلف ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ از آنتی اکسیدان را توزین نموده و به آن‌ها ۲ میلی لیتر حلال هگزان افزوده و مقداری کمی حرارت شد تا کاملاً حل شوند، سپس آنتی اکسیدان به ظرف حاوی پلیمر حل شده که قبلاً آماده شده بود، انتقال داده شد و توسط یک همزن مکانیکی به مدت ده دقیقه مخلوط پلیمر و آنتی اکسیدان هم زده شد تا آنتی اکسیدان به طور یکنواخت در کل پلیمر پخش شود. در ادامه، نمونه را به مدت یک شبانه روز در فضای باز قرار گرفت تا حلال از نمونه خارج شود و پس از آن مواد به مدت ۱۲ ساعت به داخل آن خلأ انتقال داده شد تا حلال به طور کامل از پلیمر خارج شود. در سری سوم هم مانند سری‌های قبلی برای هر غلظت، تعداد ده نمونه آماده سازی شد.

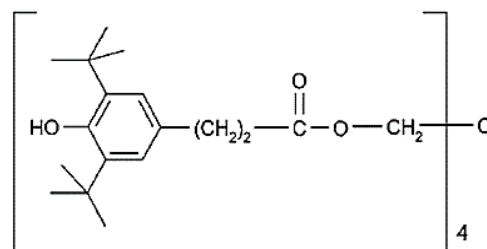
۲-۴- آماده سازی مخلوط نمونه C4 و آنتی اکسیدان

برای انجام این آزمایش، دو سری نمونه شامل ده نمونه‌ی یکسان ۵ گرمی از C4 خالص بدون هیچ گونه افزودنی و ۵ گرم C4 حاوی آنتی اکسیدان با غلظت‌های مختلف ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱/۰ درصد وزنی استفاده شد. برای این منظور، آنتی اکسیدان در ۲ میلی لیتر هگزان و در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد حل شد و به C4 توزین شده اضافه گردید. سپس مخلوط به طور کامل یکنواخت شد. برای این سری نیز از هر غلظت مشخص شده، ده نمونه یکسان آماده و آزمایش شد.

۲-۵- آزمون‌های کهولت تسریع یافته

به منظور اینکه حرارت و اکسیژن هوا بر روی تمام سطح نمونه‌ها به یک میزان اثرگذار باشد آن‌ها با ابعاد مشابه به شکل مکعب مربع به اندازه ۲ × ۲ × ۲ سانتی متر آماده شدند. فرایند شکل دهی این نمونه‌ها توسط قالب فلزی از جنس استیل صورت گرفت و پس از شکل دهی، نمونه‌ها در سه آون با دماهای ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ درجه سانتی گراد قرار داده شدند و با گذشت زمان کیفیت تغییر رنگ و جذب ماوراء بنفش- مرئی (UV-Vis.) آن‌ها ردیابی شدند.

همچنین آنتی اکسیدان ایرگانوکس ۱۰۱۰ یا پنتا اریتریتول تتراکیس (۳- (۵و۳- دی- تر- بوتیل- ۴- هیدروکسی فنیل) پروپیونات^۲ که یک پودر سفیدرنگ با جرم مولکولی ۱۱۷۸ g/mol است جهت پایدارسازی بایندر PIB و ترکیب C4 استفاده شد. این ماده در حلال استون و تولوئن محلول و در آب نامحلول است.



شمای ۱- ساختار شیمیایی آنتی اکسیدان ایرگانوکس ۱۰۱۰.

۲-۲- تجهیزات

برای انجام آزمون‌های آنالیز حرارتی دیفرانسیلی DTA از سیستم آنالیز حرارتی مدل STA503 ساخت شرکت Bahr کشور آلمان استفاده شد. این دستگاه دارای قابلیت انجام تجزیه حرارتی همزمان برای آنالیز حرارتی دیفرانسیلی و وزن سنجی حرارتی است و می‌تواند به طور همزمان داده‌ها و پیک‌های DTA و TG را ثبت و رسم نماید. ظرف نمونه و مرجع از جنس آلومینا بوده و مقدار وزن نمونه در هر بار آزمایش حدود ۱۰ mgr انتخاب گردید. همچنین از دستگاه طیف‌سنجی جذبی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) دو پرتوی مدل Lambda25 شرکت Elmer Perkin آمریکا، طیف‌سنج تک پرتوی مدل PU 8625 شرکت Philips، دستگاه FT-IR مدل TENSOR 27 از شرکت BRUKER، آلمان، آون Heraeus D-6450 Hanau مدل T 5042 با بیشینه دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد برای انجام آزمون‌های کهولت تسریع یافته برای ارزیابی پایداری حرارتی ترکیبات PIB و C4 استفاده گردید. همچنین از آون خلأ Heraeus D-6450 Hanau مدل T 5042 و سانتریفیوژ برای خارج کردن حلال از بافت نمونه، از همزن مکانیکی برای اختلاط ماده منفجره C4 و پلی ایزوبوتیلن با آنتی اکسیدان و ترازوی آزمایشگاهی دیجیتال مدل Sartorius GMBH ساخت کشور آلمان با دقت ۰/۱ میلی گرم جهت توزین نمونه‌ها استفاده گردید.

۲-۳- آماده سازی مخلوط پلی ایزوبوتیلن و آنتی اکسیدان

سه سری مختلف پلیمر پلی ایزو بوتیلن (PIB) برای انجام آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. سری اول شامل ده نمونه از پلیمر خالص بدون هیچ افزودنی است که وزن هر نمونه ۲ گرم بود. سری دوم شامل ده

1- Irganox 1010
2- Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-Di-Tert-Butyl-4-Hydroxyphenyl)Propionate)

۲-۶- طیف‌سنجی جذبی فرابنفش - مرئی

برای انجام آزمایش طیف‌سنجی جذبی فرابنفش- مرئی ابتدا ۰/۴ گرم از نمونه C4 توزین و به لوله آزمایش انتقال داده شد و به مقدار ۸ میلی لیتر حلال هگزان به نمونه افزوده شد. در ادامه برای استخراج کامل رنگ از بافت آن، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ قرار داده شد پس از اتمام سانتریفیوژ و جدا شدن PIB از نمونه، محلول رویی از بخش جامد جدا گردید. جذب محلول رویی به وسیله دستگاه طیف‌سنجی جذبی فرابنفش- مرئی در طول موج ۳۵۰ nm اندازه‌گیری شد. برای تمام نمونه‌های C4 و C4 حاوی آنتی‌اکسیدان در هر سه دمای ۱۴۰، ۱۲۰ و ۱۰۰ سانتی‌گراد و روزهای مختلف، مقدار جذب نمونه اندازه‌گیری شد.

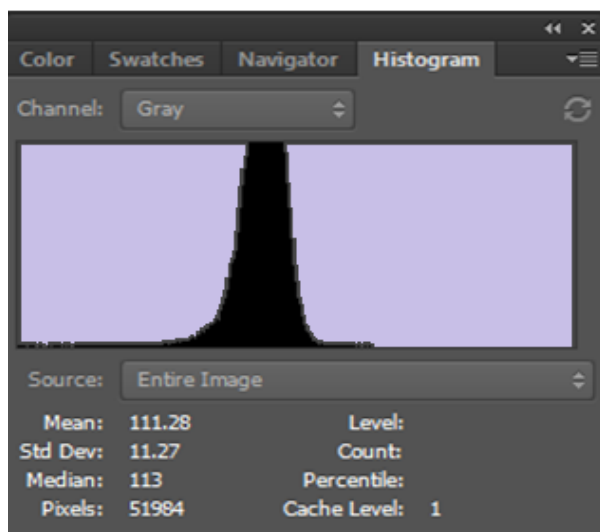
۲-۷- بررسی تغییرات شدت رنگ مواد

ابتدا از تمام نمونه‌ها C4 و PIB با استفاده از یک دوربین Canon IXUS 180 با توان تفکیک ۲۰ مگا پیکسل، در فاصله‌ی معین از دوربین و در شرایطی که شدت نور محیط برای تمام نمونه‌ها یکسان بود عکس‌برداری انجام شد. عکس‌های گرفته‌شده را ابتدا در نرم‌افزار فتوشاپ با ابعاد $8 \times 8 \text{ cm}^2$ برش داده شد و در مرحله بعد تصویر برش داده‌شده سیاه و سفید گردید. در ادامه، مشابه با شکل (۱)، با استفاده از ابزار Histogram مقدار تغییرات رنگ به صورت کمی برای تمامی نمونه‌های PIB و C4 ثبت گردید. در شکل (۱)، عدد Mean مربوط به متوسط رنگ نمونه، عدد Std Dev، بیانگر انحراف استاندارد متوسط رنگ نمونه و Median برابر عدد میانه است. برای بررسی تغییرات شدت رنگ نمونه‌ها از عدد Mean استفاده گردید. تحقیقات مشابهی با استفاده از تغییرات رنگ در سال ۲۰۱۰ توسط تانگ برای سنجش گاز [۳۳] و توسط تیان جهت بررسی تغییرات کمی خونریزی مغزی انجام شده است [۳۴].

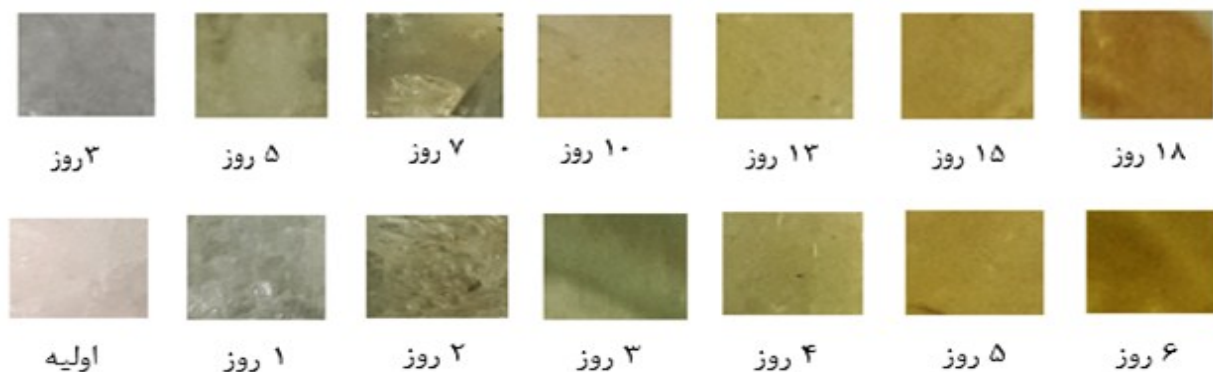
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تخریب حرارتی پلی ایزوبوتیلن (PIB) با کهولت تسریع یافته

نمونه‌های پلی‌ایزو بوتیلن که طبق روش بخش (۲-۳) آماده شده بودند در سه آون مجزا با شرایط دمایی مختلف 120°C ، 140°C و 100°C نگهداری شدند و در زمان‌های مختلف میزان تغییرات شدت جذب UV آن‌ها در طول موج ۳۵۰ nm و شدت رنگ آن‌ها با برنامه هیستوگرام مورد ارزیابی قرار گرفت. پلی ایزو بوتیلن در اثر زمان، دما و در مجاورت اکسیژن هوا تخریب‌شده و تغییر رنگ می‌دهد. میزان تغییرات رنگ نمونه‌های مذکور در دمای 120°C در شکل (۲) آورده شده است. ملاحظه می‌گردد که با افزایش دما و زمان نگهداری این پلیمر، رنگ آن از سفید شفاف به رنگ‌های تیره‌تر تغییر پیدا می‌کند. مدت زمان تغییرات رنگ در دمای 140°C تقریباً ۳-۲ برابر سریع‌تر از تغییرات در دمای 120°C است.

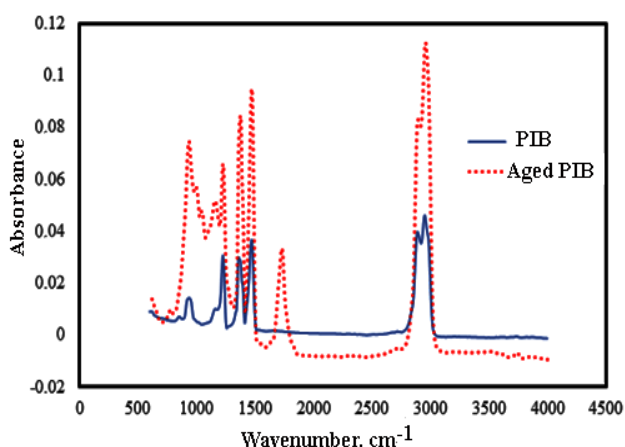


شکل ۱- هیستوگرام شدت رنگ و مقادیر میانگین و انحراف استاندارد.

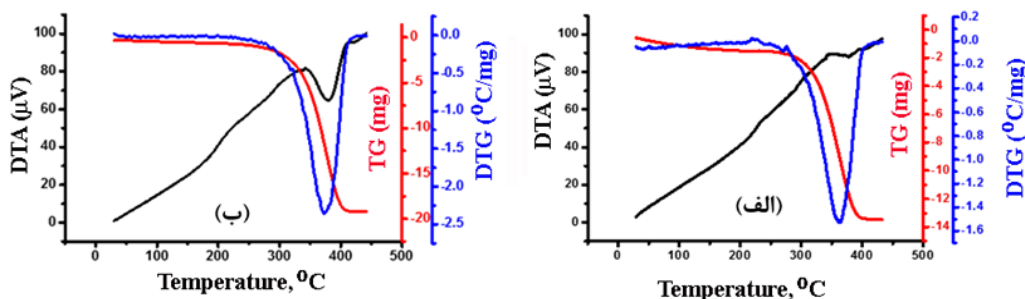


شکل ۲- تغییرات رنگ پلی‌ایزوبوتیلن در دمای 120°C (بالا) و 140°C (پایین) در زمان‌های مختلف.

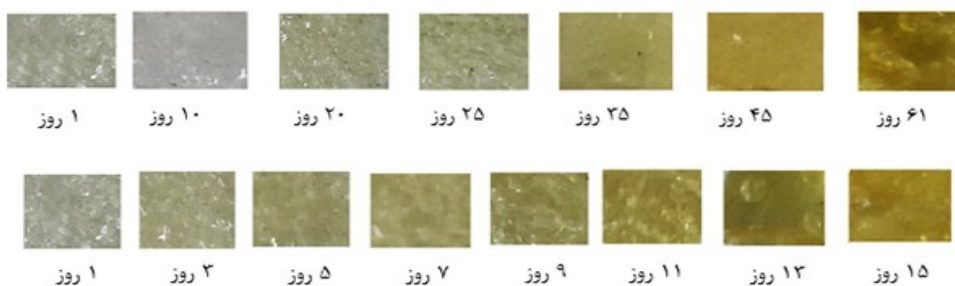
در زمان‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. در شکل (۵)، تغییرات رنگ نمونه‌های حاوی ۰/۲ درصد وزنی آنتی‌اکسیدان، در دماهای ۱۲۰°C و ۱۴۰°C ارائه شده است. برای نمونه کهولت یافته، حاوی ۰/۲ درصد وزنی آنتی‌اکسیدان، در دمای ۱۲۰°C به مدت ۶۱ روز و در دمای ۱۴۰°C به مدت ۱۵ روز طول می‌کشد تا تغییر رنگ نمونه‌های از سفید شفاف به قهوه‌ای کم‌رنگ برسد. به صورت کمی، در برنامه هیستوگرام مقدار تغییر رنگ از 1.05 ± 0.2 برای PIB تازه با رنگ سفید تا 15.0 ± 2.0 برای نمونه کهولت یافته با رنگ قهوه‌ای تغییر می‌نماید. این زمان، نسبت به PIB بدون افزودنی نزدیک به ۳-۲ برابر بیشتر است. به عبارت دیگر، می‌توان نتیجه گرفت نمونه‌های حاوی آنتی‌اکسیدان از پایداری بیشتری نسبت به PIB بدون آنتی‌اکسیدان برخوردار هستند.



شکل ۳- طیف بازتابندگی کل تضعیف شده مادون قرمز (ATR) مربوط به PIB و PIB کهولت یافته به مدت ۱۸ روز در دمای ۱۴۰°C.



شکل ۴- ترموگرام آنالیز حرارتی (الف) PIB و (ب) PIB کهولت یافته به مدت ۱۸ روز در دمای ۱۴۰°C.



شکل ۵- تغییرات رنگ PIB حاوی ۰/۲ درصد آنتی‌اکسیدان در دمای ۱۲۰°C (بالا) و ۱۴۰°C (پایین) در زمان‌های مختلف.

در شکل (۳) طیف بازتابندگی کل تضعیف شده در ناحیه طول موجی مادون قرمز (ATR) برای دو ماده PIB اولیه و PIB کهولت یافته به مدت ۱۸ روز در دمای ۱۴۰°C را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه $2800-3000$ cm^{-1} مربوط به کششی C-H، پیک ناحیه 1465 cm^{-1} مربوط به C-H خمشی، 1385 و 1360 cm^{-1} مربوط به CH_3 های نوسانی، و پیک ناحیه 1225 cm^{-1} مربوط به C-H خمشی در پیوند CH_2 و پیک ناحیه 920 cm^{-1} مربوط به پیوند C-C کششی PIB می‌باشند. مقایسه طیف ATR، PIB اولیه با طیف PIB کهولت یافته حضور پیک جدید در ناحیه 1725 cm^{-1} که مربوط به گروه کربونیل است را نشان می‌دهد. این پیک بیانگر اکسید شدن PIB در مجاورت هوا و در دماهای مورد مطالعه است. همچنین نمودار ترموگرام آنالیز حرارتی TG، DTG و DTA دو ماده PIB اولیه و PIB کهولت یافته به ترتیب در (شکل ۴- الف و ب) ارائه شده است. کاهش وزن، تجزیه و تفکیک PIB از دمای 298°C شروع می‌شود. دمای قله تفکیک در DTG، 362°C است و در آن نزدیک به ۵۰٪ ماده تخریب شده است. PIB در دمای بالاتر از 400°C کاملاً تخریب می‌گردد. با توجه به نمودار DTA، تخریب PIB یک فرایند گرماگیر است. قله گرماگیر مشاهده شده در DTA برای تخریب PIB کهولت یافته نسبت به PIB تازه بزرگ‌تر است. به عبارت دیگر، به نظر می‌رسد برای تخریب حرارتی PIB کهولت یافته، انرژی گرمایی بیشتری نیاز است.

۳-۲- تأثیر آنتی‌اکسیدان با غلظت‌های مختلف بر تخریب حرارتی PIB

نمونه‌های PIB حاوی غلظت‌های ۱/۰-۰/۲ درصد وزنی آنتی‌اکسیدان طبق روش بخش (۳-۲) تهیه شدند و در آن با دمای ۱۰۰°C، ۱۲۰°C و ۱۴۰°C تحت کهولت قرار گرفتند و کیفیت تغییر رنگ نمونه‌های پلیمری

دمای بالاتر سریع تر مشاهده گردید. مقدار تغییرات شدت رنگ برای تمام نمونه‌های پلی ایزو بوتیلن (PIB) خالص و حاوی آنتی‌اکسیدان در سه دمای مورد مطالعه با زمان‌های متفاوت اندازه‌گیری شد و مقادیر $\frac{x}{a}$ و $\left(\frac{a}{a-x}\right)$ محاسبه گردید. a برابر با مقدار اولیه است که برای پلی ایزوبوتیلن مقدار آن برابر 10.5 ± 2 است. طبق معادله (۲) نمودارهای، (x/a) بر حسب زمان برای شبه مرتبه صفر و بر طبق معادله (۳)، $\ln\left(\frac{a}{a-x}\right)$ بر حسب زمان برای شبه مرتبه یک رسم گردید که مقادیر مجذور ضریب همبستگی (R^2) برای مقادیر مختلف آنتی‌اکسیدان به ترتیب در محدوده $0.97-0.99$ و $0.89-0.81$ به دست آمد. نمونه‌ای از نمودار شبه مرتبه صفر برای PIB بدون آنتی‌اکسیدان در شکل (۶-الف) و برای PIB حاوی 0.2 درصد وزنی آنتی‌اکسیدان در شکل (۷-الف) ارائه شده است. با توجه به خطی تر بودن مقادیر مدل سینتیکی شبه مرتبه صفر، این مدل برای محاسبه E_a و A به عنوان مدل اصلی انتخاب شد. ملاحظه می‌شود که شیب تغییرات x/a برای PIB بدون آنتی‌اکسیدان ۲-۳ برابر بیشتر است. همچنین طبق رابطه آرنیوس، رابطه (۴)، نمودار مقادیر $\ln k$ بر حسب معکوس دمای کهولت ($1/T$) رسم شد و مقادیر E_a و A تخمین زده شد. نمونه‌ای از این نمودار در شکل (۶-ب) و (۷-ب) به ترتیب برای نمونه پلی ایزوبوتیلن بدون آنتی‌اکسیدان و حاوی 0.2 درصد وزنی آنتی‌اکسیدان ارائه شده است. مقادیر پارامترهای محاسبه شده مذکور برای پلی ایزوبوتیلن خالص و حاوی آنتی‌اکسیدان با غلظت‌های مختلف در جدول (۱) خلاصه شده است. ملاحظه می‌گردد که مقدار E_a برای پلی‌ایزوبوتیلن حاوی آنتی-اکسیدان بیشتر از پلی‌ایزوبوتیلن خالص است. به عبارت دیگر، سد انرژی فعال سازی برای تخریب نمونه‌ها در حضور آنتی‌اکسیدان بیشتر است، یا نمونه‌ها پایدارتر می‌شوند. این روند با افزایش غلظت آنتی-اکسیدان بهبود می‌یابد.

جدول ۱- مقادیر انرژی فعال سازی (E_a) و A برای نمونه‌های PIB و PIB حاوی غلظت مختلف آنتی‌اکسیدان ایرگانوکس ۱۰۱۰.

تغییرات رنگ		نمونه
A (1/day)	E_a (kJ/mol)	
$2/81 \times 10^{-7}$	۶۷/۹۶	PIB
$3/68 \times 10^{-10}$	۹۶/۰۲	٪۰/۲(AO-PIB)
$5/94 \times 10^{-10}$	۹۷/۸۰	٪۰/۴(AO-PIB)
$6/50 \times 10^{-10}$	۹۸/۱۰	٪۰/۶(AO-PIB)
$9/35 \times 10^{-10}$	۹۹/۵۰	٪۰/۸(AO-PIB)
$1/04 \times 10^{-11}$	۱۰۰/۲۰	٪۱/۰ (AO-PIB)

۳-۲-۱- ارزیابی سینتیکی فرایندهای کهولت تسریع یافته پلی‌ایزوبوتیلن(PIB) در دماهای متفاوت به روش آرنیوس

هدف از اجرای آزمون‌های کهولت تسریع یافته، به دست آوردن رفتار سینتیکی یا سرعت تغییر در ویژگی‌های شیمیایی مختلف، مانند تغییر رنگ، یا ویژگی‌های ایمنی، عملکردی و مکانیکی ماده منفجره در دماهای مشخص است. در این تحقیق فقط رفتار تغییر رنگ PIB و C4 بررسی شده است. به منظور به دست آوردن رابطه‌ای برای سرعت فرایند کهولت از روش آرنیوس استفاده می‌شود[۳۵]:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (۱)$$

که در آن k ثابت سرعت ویژه (یا شیب نمودار تغییرات ویژگی مورد نظر بر حسب زمان کهولت) با واحد min^{-1} برای واکنش‌های مرتبه اول، A ضریب پیش‌نمایی با واحد min^{-1} ، انرژی فعال سازی با واحد J/mol ، R ثابت گاز برابر با 8.314 J/mol.K و T دما بر حسب کلوین است.

در هر دمای کهولت و در بازه زمانی مشخص (مثلاً ۱ تا ۶ ماه)، کمیت مورد نظر مطابق با روش‌های آزمون ارائه شده اندازه‌گیری می‌گردد. برای سینتیک تغییرات شبه مرتبه صفر، نمودار میزان افت در کمیت فیزیکی بعد از زمان t به مقدار اولیه کمیت فیزیکی (x/a) بر حسب زمان رسم می‌گردد. شیب این نمودار در هر دما برابر با ثابت سرعت در آن دما است [۳۵]:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{x}{a} \quad (۲)$$

که در آن a : مقدار اولیه کمیت فیزیکی، x : میزان کاهش در کمیت بعد از زمان t ، k : ثابت سرعت است.

برای سینتیک تغییرات شبه مرتبه یک، نمودار $\ln\left(\frac{a}{a-x}\right)$ بر حسب زمان رسم می‌گردد. شیب این نمودار در هر دما برابر با ثابت سرعت در آن دما است:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad (۳)$$

هر کدام از نمودارهای سینتیکی شبه مرتبه یک یا شبه مرتبه صفر، به مدل خطی نزدیک تر باشد (ضریب رگرسیون نزدیک به عدد یک)، همان به عنوان مدل اصلی انتخاب می‌گردد. اگر هر دو نمودار مذکور غیرخطی باشد، فرایند تغییرات سینتیکی دارای پیچیدگی بیشتری است و نیاز به بررسی‌های بیشتر دارد. با توجه به رابطه آرنیوس داریم:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (۴)$$

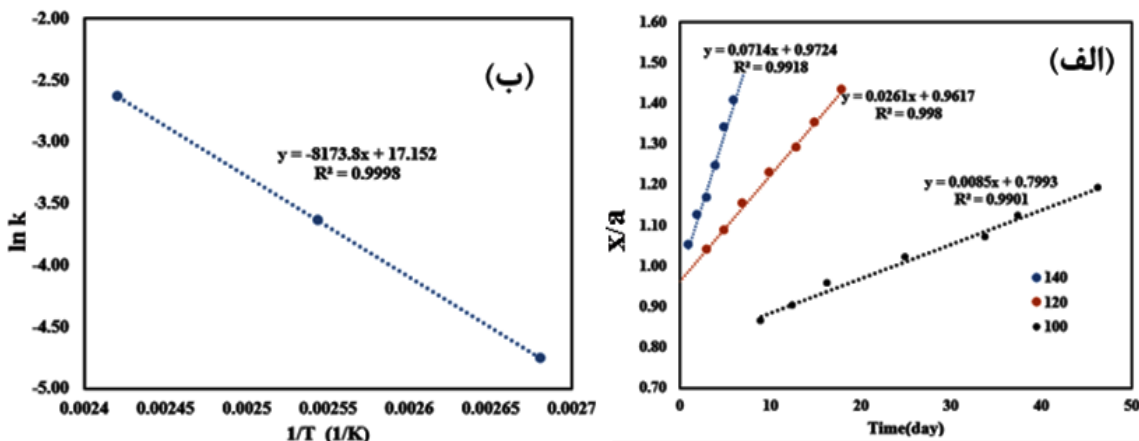
بنابراین با رسم $\ln k$ بر حسب معکوس دماهای کهولت ($1/T$)، می‌توان E_a و A را تخمین زد.

در انجام آزمایش کهولت تسریع یافته به ترتیبی که در بخش (۲-۴) بیان شد، نمونه‌های PIB تهیه شده در فواصل زمانی مختلف از سه آون با دمای ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد خارج و تغییرات رنگ با استفاده از برنامه هیستوگرام اندازه‌گیری شد. نمونه‌های PIB با مرور زمان از رنگ سفید به رنگ زرد و قهوه‌ای تغییر یافتند این تغییرات در

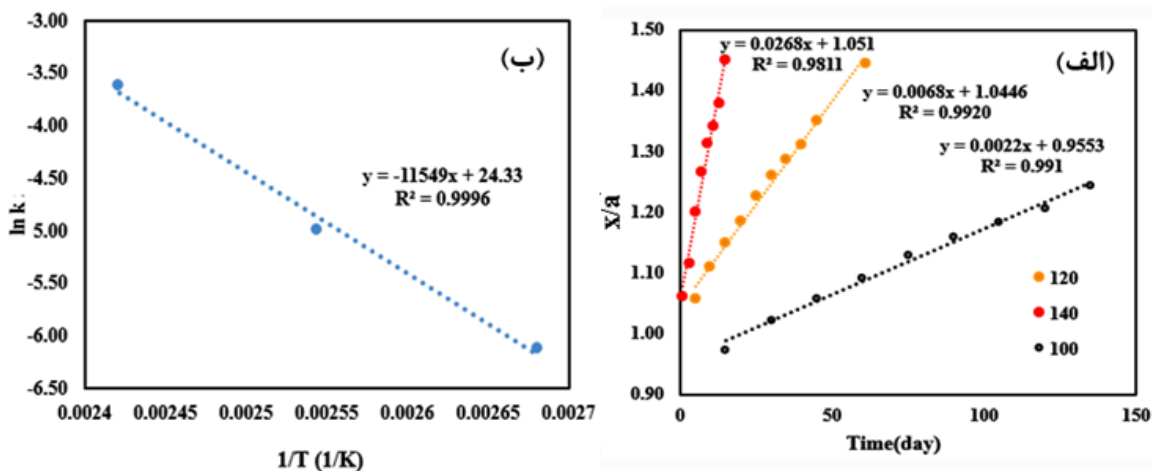
دما، زمان و اکسیژن هوا تغییر رنگ می‌دهد که نمایانگر تخریب شدن اجزای C4 است. تغییرات رنگ نمونه‌های C4 بدون آنتی‌اکسیدان در دماهای ۱۲۰ °C و ۱۴۰ °C در شکل (۸) اراده شده است. مشاهده می‌شود که تغییرات رنگ نمونه‌های C4 در دمای ۱۴۰ °C در مدت زمان کمتری نسبت به دمای ۱۲۰ °C رخ داده است و پایداری آن کمتر است.

۳-۳- بررسی پایداری حرارتی ماده منفجره C4 به روش کِهولت تسریع یافته

نمونه‌های C4 که طبق روش (۲-۴) آماده شده بودند در سه آون مجزا با شرایط دمایی متفاوت ۱۰۰ °C، ۱۲۰ °C و ۱۴۰ °C قرار داده شد و در طول زمان‌های مختلف میزان شدت جذب نمونه‌ها در ناحیه UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. C4 همانند پلی ایزو بوتیلن (PIB) در اثر



شکل ۶- نمودار شبه مرتبه صفر برای PIB بدون آنتی‌اکسیدان. الف) تغییرات x/a با زمان و ب) تغییرات ln k با 1/T.



شکل ۷- نمودار شبه مرتبه صفر برای PIB حاوی ۰/۲ درصد آنتی‌اکسیدان. الف) تغییرات x/a با زمان و ب) تغییرات ln k با 1/T.



شکل ۸- تغییرات رنگ C4 در دمای ۱۲۰ °C (بالا) و ۱۴۰ °C در زمان‌های مختلف.

دمای 120°C و 140°C در شکل (۱۰) ارائه شده است. در مقایسه با شکل (۸)، ملاحظه می‌شود که با افزودن آنتی‌اکسیدان به ماده منفجره C4، مدت زمان تخریب آن در هر دما افزایش می‌یابد و تغییرات رنگ C4 در فواصل زمانی بیشتری رخ می‌دهد.

مطابق با مکانیزم ارائه شده در شمای (۲)، کیفیت تأثیر آنتی‌اکسیدان ایرگانوکس ۱۰۱۰ بر افزایش پایداری PIB و ترکیب انفجاری C4 را می‌توان در فرایند جذب یا غیر فعال‌سازی رادیکال‌های آزاد ایجاد شده در بافت پلیمر PIB توسط آنتی‌اکسیدان مذکور جستجو نمود. زیرا با غیر فعال‌سازی رادیکال‌ها، پیشرفت واکنش تخریب ماده متوقف می‌گردد.

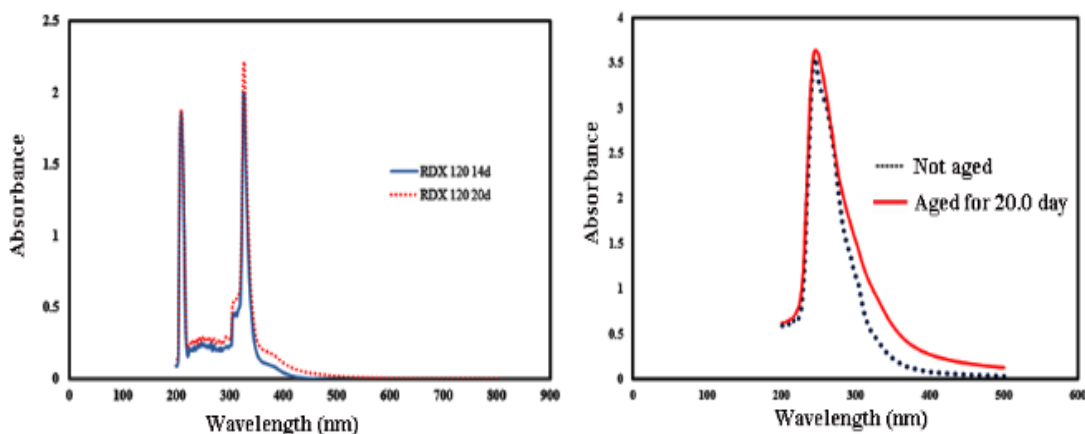
۳-۴-۱- ارزیابی سینتیکی فرایندهای کهولت تسریع یافته ماده منفجره C4 در دماهای متفاوت به روش آرنیوس

برای ارزیابی کهولت C4 در دما و زمان‌های مختلف از روش تغییرات جذب به روش طیف بینی ماوراء بنفش- مرئی در طول موج ۳۵۰ nm و تغییرات شدت رنگ با برنامه هیستوگرام استفاده شد. نتایج ارزیابی‌های مذکور برای C4 بدون افزودنی و در حضور ۰/۲ درصد وزنی آنتی‌اکسیدان به ترتیب در جداول (۲) آورده شده است.

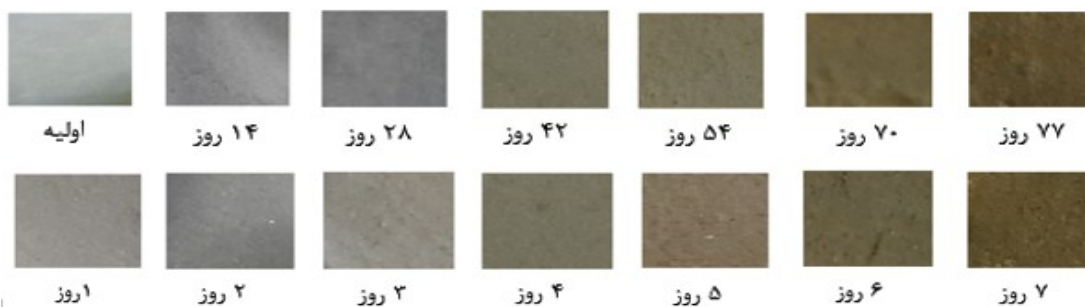
طبق مشاهدات تجربی، محلول PIB مربوط به C4 کهولت یافته که با حلال هگزان استخراج شد نسبت به C4 تازه، از رنگ شفاف به رنگ قهوه‌ای کهرنگ تغییر می‌یابد. بررسی‌های تجربی مطابق با طیف شکل (۹) نیز نشان می‌دهد که تغییرات جذبی محدودی در ناحیه ۵۰۰-۳۰۰ نانومتر اتفاق می‌افتد. بررسی‌های صورت گرفته حاکی از جدا شدن یک هیدروژن آلیلی از PIB در اثر کهولت، و تشکیل رادیکال ترشیو هیدروپروکساید و گروه‌های کتون است [۱۴]. به عبارت دیگر، انتقال الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ موجب جابه‌جایی، طول موج‌های جذب فرابنفش- مرئی به طول موج‌های بالاتر یا جابه‌جایی قرمز می‌شود [۳۶]. از طرف دیگر، بررسی طیف جذبی فرابنفش- مرئی RDX و بقیه اجزای استخراج شده در حلال استون برای قبل و بعد از کهولت، تغییرات جذب قابل ملاحظه‌ای نشان نداد و رنگ محلول شفاف بود. به نظر می‌رسد که استفاده از طیف بینی جذبی، تنها قادر به ردیابی تغییرات و تخریب بایندر PIB است. زیرا طیف اجزای دیگر C4 در محدوده مورد مطالعه تغییرات زیادی با کهولت تسریع یافته نشان نمی‌دهد.

۳-۴-۲- تأثیر آنتی‌اکسیدان با غلظت‌های مختلف بر پایداری حرارتی C4

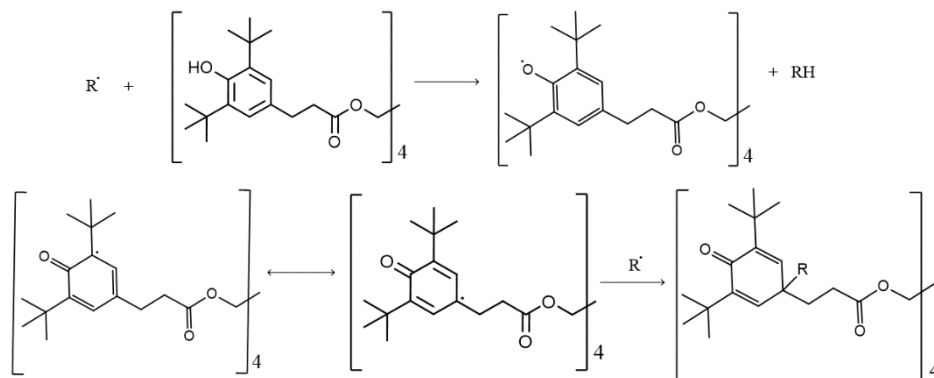
تغییرات رنگ برای نمونه‌های حاوی ۰/۲ درصد وزنی آنتی‌اکسیدان در



شکل ۹- طیف فرابنفش- مرئی (UV-Vis) برای محلول PIB استخراج شده با حلال هگزان و مربوط به C4 تازه و کهولت یافته (راست) و RDX و مواد محلول در استون C4 برای قبل و بعد از کهولت در دمای 140°C (چپ).



شکل ۱۰- تغییرات رنگ C4 حاوی ۰/۶ درصد آنتی‌اکسیدان در دمای 120°C (بالا) و 140°C (پایین) در زمان‌های مختلف.



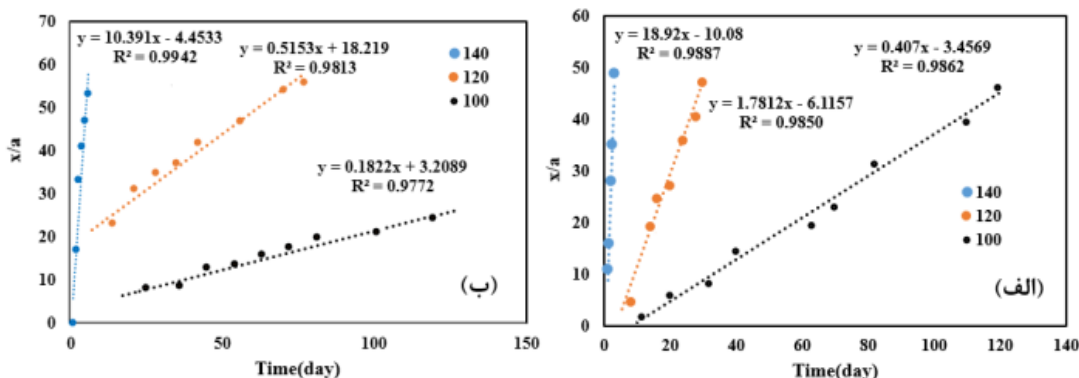
شماي ۲- واکنش پیشنهادی پایدارسازی رادیکال‌های PIB با آنتی‌اکسیدان ایرگانوکس ۱۰۱۰.

جدول ۲- تغییرات شدت جذب در طول موج ۳۵۰ nm برای C4 بدون آنتی‌اکسیدان و حاوی ۰/۲ درصد آنتی‌اکسیدان در دما و زمان‌های مختلف.

حاوی ۰/۲ درصد آنتی‌اکسیدان ترکیب C4					بدون آنتی‌اکسیدان C4 ترکیب			
تغییرات رنگ	تغییرات جذب	AO, wt.%	زمان، روز	دما (°C)	تغییرات شدت رنگ	تغییرات شدت جذب	زمان، روز	دما (°C)
۱۱۶/۵۰	۰/۰۴	۰/۲	۱۸	۱۰۰	۱۱۲/۰۰	۰/۰۲۲	۱۰	۱۰۰
۱۱۹/۷۰	۰/۰۵	۰/۲	۲۷	۱۰۰	۱۱۶/۰۳	۰/۰۵۷	۲۰	۱۰۰
۱۲۰/۳۶	۰/۰۸۷	۰/۲	۳۶	۱۰۰	۱۲۰/۵۲	۰/۰۸۱	۳۲	۱۰۰
۱۲۲/۵	۰/۱۳	۰/۲	۴۵	۱۰۰	۱۲۴/۱۱	۰/۱۴۲	۴۰	۱۰۰
۱۲۳/۱۹	۰/۱۳۸	۰/۲	۵۴	۱۰۰	۱۲۷/۶۰	۰/۲۱۲	۶۳	۱۰۰
۱۲۴/۷۱	۰/۱۶	۰/۲	۶۳	۱۰۰	۱۳۱/۳۰	۰/۲۷۸	۷۰	۱۰۰
۱۲۵/۰۶	۰/۱۷۶	۰/۲	۷۲	۱۰۰	۱۳۶/۶۲	۰/۳۱۱	۸۲	۱۰۰
۱۲۶۰/۳	۰/۱۹۹	۰/۲	۸۱	۱۰۰	۱۴۰/۴	۰/۴۲	۱۱۰	۱۰۰
۱۲۹/۱۱	۰/۲۲۴	۰/۲	۱۲۰	۱۰۰	۱۴۷/۰۳	۰/۴۹	۱۲۰	۱۰۰
۱۳۰/۰۱	۰/۲۴۲	۰/۲	۱۴۰	۱۰۰	۱۱۹/۲۷	۰/۰۴۵	۸	۱۲۰
۱۲۲/۲۲	۰/۱۹۹	۰/۲	۱۴	۱۲۰	۱۲۲/۵۸	۰/۲۰۰	۱۲	۱۲۰
۱۲۷/۵۰	۰/۳۱۲	۰/۲	۲۱	۱۲۰	۱۲۷/۲۲	۰/۲۴۵	۱۶	۱۲۰
۱۳۳/۱۸	۰/۳۵	۰/۲	۲۸	۱۲۰	۱۳۲/۷۵	۰/۲۷۱	۲۰	۱۲۰
۱۳۶/۲۲	۰/۳۷۲	۰/۲	۳۵	۱۲۰	۱۳۸/۷۹	۰/۳۵۹	۲۴	۱۲۰
۱۳۸/۰۴	۰/۴۲	۰/۲	۴۲	۱۲۰	۱۴۵/۸۲	۰/۴۰۵	۲۸	۱۲۰
۱۴۲/۴۰	۰/۴۳	۰/۲	۴۹	۱۲۰	۱۴۷/۹۶	۰/۵۰۵	۳۰	۱۲۰
۱۴۶/۱۰	۰/۴۷	۰/۲	۵۴	۱۲۰	۱۲۰/۲۰	۰/۱۱۰	۱	۱۴۰
۱۵۱/۸۰	۰/۵۴۲	۰/۲	۷۰	۱۲۰	۱۲۳/۲۰	۰/۱۶۰	۱/۵	۱۴۰
۱۵۴/۷۲	۰/۵۶	۰/۲	۷۷	۱۲۰	۱۲۹/۲۸	۰/۲۸۰	۲/۰	۱۴۰
۱۲۲/۶۰	۰/۱۷	۰/۲	۲	۱۴۰	۱۳۹/۱۰	۰/۳۵۰	۲/۵	۱۴۰
۱۲۶/۵۲	۰/۳۳	۰/۲	۳	۱۴۰	۱۴۸/۷۵	۰/۴۸۸	۳/۰	۱۴۰
۱۳۵/۹۰	۰/۴۱	۰/۲	۴	۱۴۰				
۱۴۴/۷۵	۰/۴۷	۰/۲	۵	۱۴۰				
۱۵۱/۳۰	۰/۵۳۲	۰/۲	۶	۱۴۰				

در اینجا برای نمونه‌های C4، مقادیر x/a و $\ln(a/a-x)$ محاسبه شد، سپس با طبق معادله (۲)، نمودارهای (x/a) بر حسب زمان برای شبه مرتبه صفر و با معادله (۳)، $\ln\left(\frac{a}{a-x}\right)$ بر حسب زمان برای شبه مرتبه یک رسم گردید که همانند نتایج پلی‌ایزوبوتیلن واکنش شبه مرتبه صفر نسبت به شبه مرتبه یک، برای تغییرات جذب و تغییرات شدت رنگ، خطی تر بود و ضریب همبستگی در محدوده ۰/۹۹۵ - ۰/۹۸۵ بود. لذا سینتیک شبه مرتبه صفر با توجه خطی بودن آن‌ها به عنوان مدل اصلی انتخاب شدند. سپس با استفاده از مقادیر k نمودارهای شبه مرتبه صفر، نمودار $\ln k$ بر حسب زمان رسم شد و در ادامه با رابطه (۴) مقادیر

به عنوان E_a و A به دست آمد. به عنوان نمونه، در شکل (۱۱) نمودار شبه مرتبه صفر برای تغییرات شدت جذب C4 حاوی ۰/۲ درصد آنتی‌اکسیدان نشان داده شده است. مطابق با نتایج ارائه شده در جدول (۳)، ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت آنتی‌اکسیدان در C4 انرژی فعال‌سازی تخریب ماده بیشتر می‌گردد یا سرعت تخریب روند نزولی پیدا می‌کند. همچنین تخمین‌های صورت گرفته بر مبنای تغییرات جذب در طول موج ۳۵۰ nm و تغییرات شدت رنگ طبق برنامه هیستوگرام، روند مشابه و نزدیکی در این زمینه نشان می‌دهد.



شکل ۱۱- نمودار شبه مرتبه صفر برای تغییرات شدت جذب الف) C4 و ب) C4 حاوی ۰/۲ درصد وزنی آنتی‌اکسیدان.

جدول ۳- انرژی فعال‌سازی و ضریب آرنیوس محاسبه شده برای C4 خالص و حاوی ۱/۰-۰/۲ درصد وزنی آنتی‌اکسیدان ایرگانوکس.

تغییرات رنگ		تغییرات جذب		درصد آنتی‌اکسیدان
A (l/day)	Ea(kJ/mol)	A (l/day)	Ea(kJ/mol)	
$7/63 \times 10^{13}$	۱۱۷/۸۸	$4/45 \times 10^{16}$	۱۲۲/۲۴	۰/۰
$1/14 \times 10^{16}$	۱۳۷/۰۹	$1/16 \times 10^{17}$	۱۲۸/۲۴	۰/۲
$1/04 \times 10^{16}$	۱۳۶/۸۰	$1/07 \times 10^{17}$	۱۲۷/۹۸	۰/۴
$7/13 \times 10^{15}$	۱۳۵/۶۰	$8/69 \times 10^{16}$	۱۲۸/۰۱	۰/۶
$2/70 \times 10^{15}$	۱۳۲/۳۹۲	$2/02 \times 10^{17}$	۱۳۱/۰۱	۰/۸
$5/30 \times 10^{15}$	۱۳۵/۱۱	$6/50 \times 10^{17}$	۱۳۵/۲۵	۱/۰

در دماهای معمولی تخمین زده می‌شود [۳۷].

$$\frac{t_2}{t_1} = \gamma \frac{T_1 - T_2}{\Delta T} \quad (5)$$

که در آن $T_2 > T_1$ ، $\Delta T = 10$ ، T_1 : دمای کهولت تسریع یافته شماره ۱ (درجه سانتی‌گراد)، t_1 : مدت زمان لازم برای انحراف هر کدام از ویژگی‌های اصلی ماده منفجره از مقدار قابل قبول در دمای T_1 (با واحد: سال، ماه یا روز)، T_2 : دمای کهولت تسریع یافته شماره ۲ (درجه سانتی‌گراد)، t_2 : مدت زمان لازم برای انحراف هر کدام از ویژگی‌های اصلی ماده منفجره از مقدار قابل قبول در دمای T_2 (واحد: سال، ماه یا روز) و γ : ضریب کهولت (بدون واحد) است.

در این بخش از ویژگی تغییر رنگ C4 برای تخمین طول عمر آن استفاده شد. لازم به ذکر است که مطابق با استاندارد دفاعی ایران- شماره ۵۷۴، رنگ یکی از شاخص‌های استاندارد ماده مذکور است. از طرف دیگر تخمین صحیح‌تر طول عمر نیازمند ردیابی تغییرات کلیه ویژگی‌های تعیین‌کننده

۳-۵- تخمین طول عمر شیمیایی C4 با استفاده از رابطه وانت- هوف

طول عمر شیمیایی (انبارداری ایمن)، حداقل زمان لازم برای برآورده سازی ویژگی‌های ایمنی و شیمیایی در شرایط نگهداری معمولی است که با اندازه‌گیری تغییرات خواص مذکور در آزمون‌های کهولت تسریع یافته، با توجه به شرایط محیطی ارائه شده، تخمین زده می‌شوند. ممکن است که در آزمون‌های مذکور یک یا چند ویژگی تعیین‌کننده باشد و مقدار گزینه‌های دیگر تغییرات قابل ملاحظه‌ای در مدت زمان کهولت تسریع یافته نداشته باشند. در اینجا، عمر دوام هر ویژگی در دماهای بالا (مدت زمان لازم تا رسیدن به حد قابل پذیرش) اندازه‌گیری می‌شود، سپس طول عمر با توجه به رابطه وانت‌هوف^۱ (معادله ۳-۵)

1- Vant'T Hoff Rule

تخریب PIB و C4 بدون آنتی‌اکسیدان به مراتب بیشتر از نمونه‌های حاوی آنتی‌اکسیدان است. ارزیابی سینتیکی تخریب نمونه‌های PIB و C4 در شرایط دمایی و زمانی مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به دست آمده نشان داد که PIB با کهولت در دماهای بالا اکسید شده و گروه‌های عاملی کتونی در بافت آن ظاهر می‌شود. همچنین حضور مقادیر کمی آنتی‌اکسیدان باعث افزایش چشمگیری در کاهش سینتیک تخریب و بهبود طول عمر PIB و C4 می‌شود. سینتیک تخریب مواد مذکور با مدل شبه مرتبه صفر تطابق نسبی دارد و مقادیر E_a به دست آمده نشان می‌دهد که در حضور ۰/۶ درصد آنتی‌اکسیدان، انرژی فعال‌سازی PIB از ۶۷/۴ kJ/mol به ۹۸/۱ kJ/mol و برای C4 از ۱۱۷/۹ kJ/mol به ۱۳۲/۴ kJ/mol افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش مقدار آنتی‌اکسیدان تا ۱ درصد وزنی در بافت PIB و C4، مقدار انرژی فعال‌سازی روند افزایشی دارد.

مراجع

- [1] Agrawal, J. P. "High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [2] US Army "Military Specification Composition C4"; MIL-C-45010A, 1996.
- [3] Vogelsanger, B. "Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives"; Chimia 2004, 58, 401-408.
- [4] "Manual of Data requirements and Tests for the Qualification of Explosive Materials for Military Use"; AOP-7, Edition 2 Rev. 1, 2004.
- [5] Burgess, C. E.; Woodyard, J. D. "Literature Review of the Lifetime of DOE Materials: Aging of Plastic Bonded Explosives and the Explosives and Polymers Contained Therein"; Amarillo National Resource Center for Plutonium, ANRCP-1998-12 S, 1998.
- [6] Cheese, P.; Barnes P.; Sharp M. "Studies on the Effect of Ageing on a Range of UK Polymer Bonded Explosives"; NDI IM Energetic Materials Symposium, San Francisco, USA, 2004.
- [7] Klerk, W. D.; Bouma R. "TNO Senior Scientist Lifetime Studies, Characterisation of Aged Polymer Bonded Explosives - Development of STANAG 4666"; IMEMTS (Miami - Florida), 2007.
- [8] NATO "Explosives, Nitrocellulose Based Propellants, Stability Test Procedures and Requirements Using Stabilizer Depletion"; AOP-48, 2007.
- [9] Wright, D. C. "Failure of Plastics and Rubber Products - Causes, Effects and Case Studies Involving Degradation"; Rapra Technology Report, ISBN: 1-85857-261-8, 2001.
- [10] Brown, R. P.; Kockott, D.; Trubiroha, P.; Ketola, W.; Shorthouse, J. "A Review of Accelerated Durability Tests"; VAMAS Report No.18, Edited by R.P. Brown, Versailles Project on Advanced Materials and Standards, 1995.
- [11] Wypych, G. "Handbook of Materials Weathering"; Chem.Tech. publishing, 2003.
- [12] Walch, E.; Gaymans, R. J. "Telechelic Polyisobutylene with Unsaturated End Groups and with Anhydride End Groups"; Department of Polymer Technology, Twente University of Technology, Netherlands, 1993.
- [13] Stolarov, S. I.; Westmoreland, P. R.; Zhang, H.; Lyon, R. E.; Nyuden, M. R. "Molecular Modeling of the Thermal

در شرایط کهولت تسریع یافته است که در محدوده اهداف این تحقیق نیست. زمان تجربی رد شدن نمونه‌ها بر مبنای تغییر رنگ تا شدت (a.u) ۱۴۵-۱۵۰، برای C4 بدون آنتی‌اکسیدان و حاوی ۰/۴٪ آنتی‌اکسیدان در دمای ۱۲۰°C به ترتیب ۳۰ و ۷۷ روز و در دمای ۱۴۰°C، به ترتیب ۳ و ۷ روز تعیین گردید. سپس با توجه به مدت زمان کهولت در هر دما، مقدار ۷ برای C4 بدون آنتی‌اکسیدان نزدیک به ۲/۰ و برای ماده حاوی ۰/۴٪ آنتی‌اکسیدان نزدیک به ۳/۳ محاسبه شد.

در ادامه، مدت زمان طول عمر برای دماهای معمولی طبق رابطه وانت-هوف تخمین زده شد که مقادیر آن در جدول (۴) ذکر شده است. ملاحظه می‌گردد که استفاده از آنتی‌اکسیدان، منجر به افزایش قابل‌ملاحظه طول عمر C4 (بر مبنای یک ویژگی: تغییر رنگ) می‌گردد. با توجه به زمان طولانی مورد نیاز برای اجرای آزمون‌های کهولت، بررسی‌های کهولت در دماهای بالا صورت گرفته است و در تخمین طول عمرهای مذکور فرض شده است که مکانیسم تخریب در دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و دماهای پایین محیط یکی است. بدون شک این فرضیه، در دماهای پایین با خطای قابل‌توجهی همراه است و اعداد طول عمر محاسبه شده نیز تا حد قابل‌ملاحظه‌ای بالاست. تخمین‌های صورت گرفته در دماهای بالاتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد، به واقعیت نزدیک‌تر است. به عبارت دیگر، توانمندی روش ارائه‌شده برای تخمین طول عمر در دمای محیط، نسبتاً محدود است و لازم است در اقدامات بعدی، بررسی‌ها در دماهای پایین‌تر صورت گیرد. البته اجرای این آزمون بسیار طولانی مدت خواهد بود.

جدول ۴- طول عمر تخمینی C4 در غیاب و حضور ۰/۴ درصد وزنی آنتی‌اکسیدان

ایرگانوکس ۱۰۱۰

دما (°C)	طول عمر تخمینی (سال)	
	بدون آنتی‌اکسیدان	حاوی ۰/۴ درصد آنتی‌اکسیدان
۳۰	۲۲/۸	۹۷۶۴/۰
۴۰	۱۸/۱	۲۹۶۶/۰
۵۰	۷/۶	۸۹۹/۰
۶۰	۴/۴	۲۷۲/۰
۷۰	۲/۶	۸۲/۵
۸۰	۱/۳	۲۵
۹۰	۰/۶۵	۷/۵
۱۰۰	۰/۳۲	۲/۲

۴- نتیجه‌گیری

ماده منفجره C4 حاوی بایندر پلیمر پلی‌ایزوبوتیلن است که در شرایط محیطی دچار تخریب و تغییر رنگ می‌شود و باعث تغییر کیفیت ظاهری محصولات و افت خواص فیزیکی آن می‌گردد. برای رفع این مشکل در این تحقیق تأثیر غلظت‌های مختلف از آنتی‌اکسیدان ایرگانوکس ۱۰۱۰ بروی پلیمر PIB و C4 در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. ردیابی کمی تغییرات با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی و میزان شدت رنگ نشان داد که سرعت تغییرات

- [26] "Antioxidants"; www.ampacet.com/usersimage/File/tutorials/Antioxidants.pdf, 2016.
- [27] Loughran, E. "Storage Stability of X-0298: A Rubber Bonded HMX-Based Explosive"; Los Alamos Scientific Lab., NM (USA), 1980.
- [28] Alcaraz, A.; Dougan, A. "Formulations for the Characterization of Unique Compounds in Explosives Project"; Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA., 2006.
- [29] Wroblewski, D. A.; Langlois, D. A.; Bruce Orler, E.; Labouriau, A.; Uribe, M.; Houlton, R.; Kress Joel, D.; Kendrick, B. "Accelerated Aging and Characterization of a Plasticized Poly (ester urethane) Binder"; Polymer Degradation and Performance. Washinton, DC: American Chemical Society: 181-196, 2009.
- [30] Mahe, B. "Malleable Solid Explosive and Method for Obtaining It"; US Patent 2,012,030,514,8 A1, 2012.
- [31] Baker, J. J. "Thermobaric Explosives, Articles of Manufacture, and Methods Comprising the Same"; US Patent 7,807,000 B1, 2010.
- [32] Newman, K. E.; Riffe, V.; Jones, S. L.; Lowell, M. D. "Thermobaric Explosives and Compositions, and Articles of Manufacture and Methods Regarding the Same"; US Patent 7,727,347, 2010.
- [33] Tang, X.; Berman, A.; Swanson, R.; Yenari, M. "Digitally Quantifying Cerebral Hemorrhage Using Photoshop and Image"; J. Neurosci. Meth. 2010, 190, 240-243.
- [34] Tian, J.; Arbatan, T.; Li, X.; Shen, W. "Liquid Marble for Gas Sensing"; Chem. Commun. 2010, 46, 4734-4736.
- [۳۵] [۳۵] دمیری، سجاد "مروری بر فرایندهای کپولت و روش های تخمین طول عمر مواد منفجره پلاستیکی"، مجله تحقیق و توسعه مواد پیرانرزی، سال نهم، شماره ۴، شماره پیاپی ۲۱، صفحه ۸۹-۷۳، زمستان ۱۳۹۲.
- [36] Skoog, D. A.; Holler, F. G.; Crouch, S. R. "Principles of Instrumental Analysis"; Sixth edition, Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [37] Bohn, M. A. "Characterization of the Ageing of HTPB Bonded HMX Based Insensitive High Explosive Charge"; NDIA 2009 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Arizona, US, 2009.
- Decomposition of Polymers"; Office of Aviation Research Washington, D.C., U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration, 2005.
- [14] Pazur, R. G.; Petrov, I. "The Thermo-Oxidation of Isoprene Containing Copolymers of Isobutylene: Activation Energies and Reactions From Room Temperature to 100 °C"; Polym. Degrad. Stab. 2015, 113, 55-65.
- [15] Swadley, M. J.; Li, T. "Reaction Mechanism of 1,3,5-Trinitro-S-Triazine (RDX) Deciphered by Density Functional Theory"; J. Chem. Theory Comput. 2007, 3, 505-513.
- [16] Sewell, T. D.; Thompson, D. L. "Classical Dynamics Study of Unimolecular Dissociation of Hexahydro-L,3,5-Trinitro-L,3,5-Triazine (RDX)"; J. Phys. Chem. 1991, 95, 6228-6242.
- [17] Murphy, J. "Additives for Plastics Handbook"; Second edition, Elsevier Advanced Technology, 2001, pp.95-97.
- [18] Pospíšil, J. "Mechanistic Action of Phenolic Antioxidants in Polymers - A Review"; Polym. Degrad. Stabil. 1988, 20, 181-202.
- [19] Monakhova, T. V.; Bogaevskaya, T. A.; Shlyapnikov, Y. A.; Il'ina, E. A.; Masagutova, L. V.; Shiyapov, R. T.; Safronova, O. V.; Shamsutdinov, V. G. "Critical Concentrations of Some Phenolic Antioxidants in Butyl Rubber"; Int. J. Polym. Mater. 1999, 43, 249-260.
- [20] Shelton, J. R. "Polymer Stabilization"; W. L. Hawkins, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1972, pp 29-117.
- [21] Scott, G. "Developments in Polymer Stabilization. 6.(Retroactive Coverage)"; Elsevier Applied Science Publishers, UK, 1983.
- [22] Meier, H.; Dubs, P.; Künzi, H.; Martin, R.; Knobloch, G.; Berterman, H.; Thuet, B.; Borer, A.; Kolczak, U.; Rist, G. "Some Aspects of a New Class of Sulfur Containing Phenolic Antioxidants"; Polym. Degrad. Stabil. 1995, 49, 1-9.
- [23] Mueller, H.; Gaechter, R.; Mueller, H. "Plastic Additives"; Hanser-Verlag, Munchen 1985, p. 75.
- [24] P. Klemchuk "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"; Antioxiants, Ardsley, New York, United States, 2000.
- [25] "Selection Guide Related to Antioxidants"; <http://polymer-additives.specialchem.com/product-categories/additives-antioxidants>, 2016.