

مروری بر نرم‌کننده‌های پیش‌رانه‌های جامد دوپایه

یداله بیات^۱، باقر نوری^۲، ویدا زینالی^۳

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

Email: S_Pagohesh@yahoo.com

چکیده

استفاده از نرم‌کننده‌ها در فرمولاسیون سوخته‌های جامد بویژه سوخته‌های جامد دوپایه اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. پایه پلیمری سوخته‌های جامد دوپایه نیتروسولوز می‌باشد و افزایش نرم‌کننده باعث افزایش انعطاف‌پذیری، کاهش ویسکوزیته، کاهش Tg گردیده و همچنین فرآیند تولید را تسهیل و سطح محصول را صاف و صیقلی می‌کند. در این مقاله ابتدا به تاریخچه پیدایش، سپس رشد و توسعه انواع نرم‌کننده‌ها اشاره شده است در ادامه به طبقه‌بندی نرم‌کننده‌ها بر اساس خواص عملکردی پرداخته شده و سپس خواص عملکردی به طور کامل تشریح شده است و سپس به الگویی از مکانیسم جذب نرم‌کننده‌ها اشاره شده است. در ادامه به انواع نرم‌کننده‌های خنثی و انرژی‌زا، نقش و ویژگی‌های آنها، مخصوصاً در پیش‌رانه جامد دوپایه پرداخته شده است و در نهایت جمع‌بندی و نتیجه‌گیری در مورد نرم‌کننده‌ها صورت گرفته است.

واژه‌های کلیدی: نرم‌کننده، پیش‌رانه جامد دوپایه، نرم‌کننده انرژی‌زا، پیش‌رانه

۱. مقدمه

قابل تورم استفاده می‌کردند. بنابراین مهمترین توسعه نرم‌کننده‌ها به عنوان پوشش سطوح (Surface coating) مد نظر قرار گرفت. سالیان متمادی طول کشید تا انسانها به پلیمرهای طبیعی، صمغها و روغن‌ها به عنوان نرم‌کننده دست پیدا کردند.

وجود نرم‌کننده‌ها از سابقه تاریخی برخوردار است. آب برای خاک رس کوزه و آهک برای سهولت کار با سیمان دو مثال تاریخی از نرم‌کننده‌ها می‌باشند. از روغن پای گاو به عنوان نرم‌کننده در ساخت سپرهای چرمی ضخیم

۱- استادیار

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد

۳- کارشناس شیمی

۲-۱- خواص عمومی (GP) (General specific)

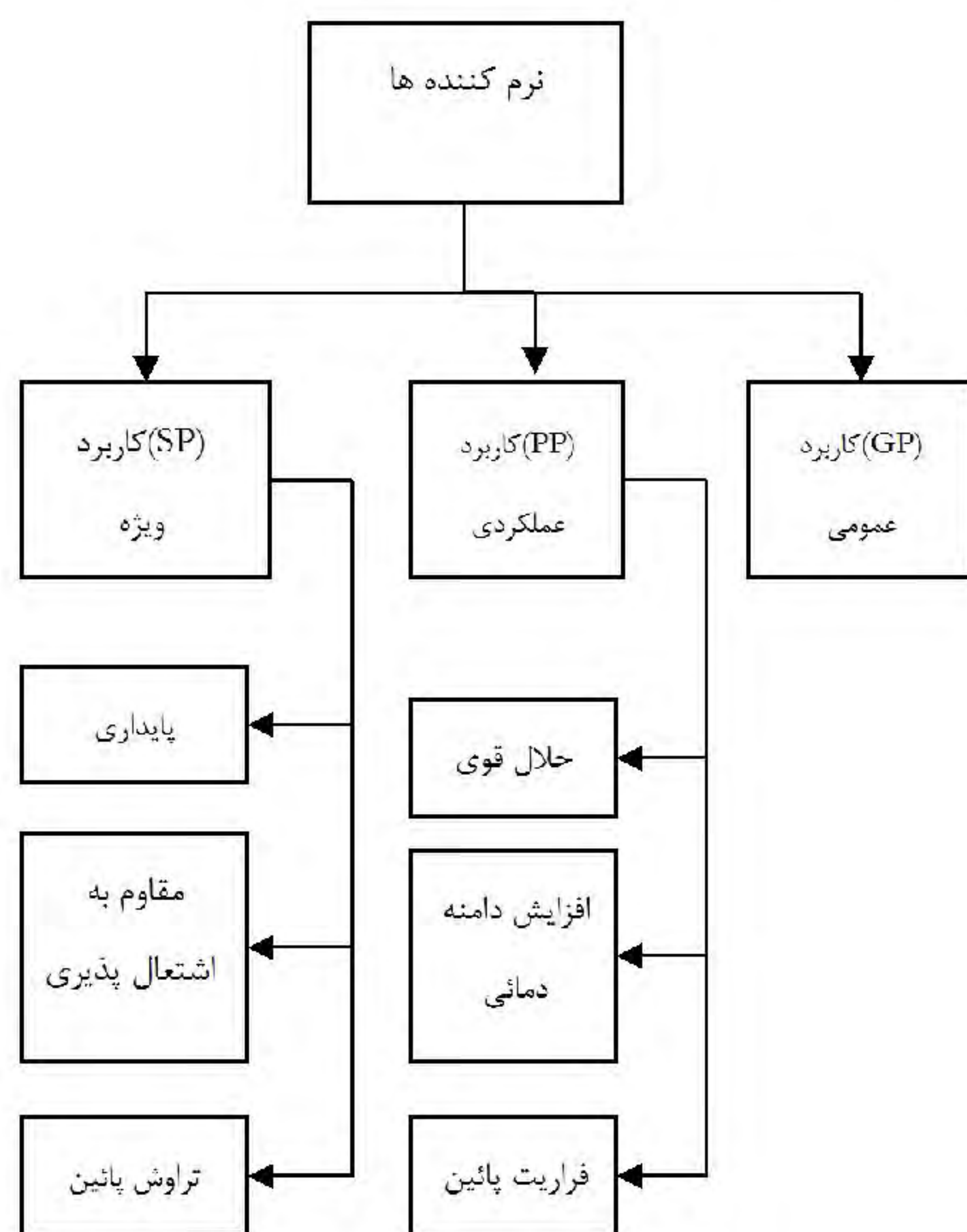
نرم کننده هایی که دارای قیمت خیلی پایین بوده و صرفاً جهت انعطاف پذیر نمودن پلیمر مورد استفاده قرار می گیرند از جمله DIDP (Diiso decyl phtalate), DIIP (Diisohepty phtalate)

۲-۲- خواص کاربردی (PP) (Performance Purpose Plasticizers)

نرم کننده هایی که دارای قیمت بالاتری نسبت به GPها هستند، علاوه بر انعطاف پذیر نمودن پلیمر، قدرت انحلال بالا، کاهش دما و همچنین فراریت پایین دارد. این نرم کننده ها پلاستیسیته و آروماتیسیته بالا دارند. یک دسته از این نرم کننده ها پلی استرها هستند.

۲-۳- خواص ویژه (SP) (Specific properties)

نرم کننده هایی که علاوه بر داشتن خواص عملکردی خوب، پایدار (Stability)، عدم تراوش (Low diffusivity) و مقاوم به شعله (Flame resistance) نیز می باشند. این نرم کننده ها قطعاً به خاطر داشتن این خواص قیمت بیشتری دارند. فسفات ها و هالوژنها مقاوم به آتش بوده و نرم کننده های اپوکسی پایداری حرارتی خوبی از خود نشان می دهند.



شکل ۱- طبقه بندی نرم کننده ها بر اساس نوع عملکرد

وقتی که نیترو سلولز در سال ۱۸۳۸ کشف شد، روغن کرچک به عنوان نرم کننده برای نیترو سلولز مورد استفاده قرار گرفت. بعد از آن کافور (Caphor) جهت نرم کردن نیتروسولولز بکار رفت. ما بین سالهای ۱۸۷۰ و ۱۹۳۰ به علت بوی بد، فراریت و قیمت بالای کافور ژاپنی، جستجو برای جایگزینی سایر نرم کننده ها به جای کافور آغاز شد. در سال ۱۹۱۲ تری فنیل فسفات یک جایگزین قابل قبول به جای کافور معرفی شد. از سال ۱۹۲۰ به بعد فتالات ها به عنوان نرم کننده برای نیتروسولولز معرفی شدند. با سنتز پلیمرهای ترموپلاست از قبیل پلی وینیل استات و سلولز استات در سال ۱۹۲۷ جستجو برای دستیابی به نسل جدید نرم کننده ها آغاز شد. از سال ۱۹۳۰ به بعد که پلی وینیل کلراید به یک محصول تجاری تبدیل شد استفاده از دی بوتیل فتالات، تری کرزیل فسفات، کلرو نفالین و دو نیترو دی فنیل اتر بعنوان نرم کننده پلی وینیل کلراید معمول شدند [۱]. نرم کننده ماده ای است که با یک ماده یا مواد عموماً پلاستیک یا الاستومر آمیخته می شود تا خواص انعطاف پذیری (Flexibility)، فرآیند پذیری (Workability) و انبساط پذیری (Distensibility) آنها را افزایش دهند؛ ضمناً باعث کاهش ویسکوزیته و کاهش درجه حرارت انتقال شیشه ای (Tg) محصول پلیمری می شوند. مواد نرم کننده به عنوان ماده کمکی فرآیند تولید را تسهیل و سطح محصول را صاف و صیقلی می نمایند. نرم کننده ها ممکن است به عنوان حلال مواد با وزن مولکولی زیاد (از جمله استرهای سلولز مخصوصاً نیتروسولولز) استفاده شوند و ضمن حل کردن این مواد، ژل نرم و قابل انعطاف از آنها بدست آید. نرم کننده ها معمولاً سختی محصول پلیمری را کاهش می دهند و درجه انبساط و قابلیت ازدیاد طول پلیمرها را افزایش می دهند.

نرم کننده ها عموماً مایعات با وزن مولکولی بالا یا جامدات آلی با نقطه ذوب پایین می باشند. عمومی ترین این نرم کننده ها، استرهای کربوکسیلیک اسید یا فسفریک اسید می باشند. سایر انواع نرم کننده ها نیز از قبیل هیدروکربنها، هالوژنات ها، اترها، پلی گلیسید ها و سولفونامیدها می باشند.

۲. طبقه بندی نرم کننده ها

نرم کننده ها از تنوع عملکردی زیادی برخوردار هستند به خاطر این تنوع، طبقه بندی های مختلفی نیز برای نرم کننده ها قائل هستند که ملاک و مبنای طبقه بندی ارائه شده در شکل شماره ۱ بر اساس خواص عملکردی می باشد [۲]. همچنین طبقه بندی نرم کننده های متعارف بر اساس خواص عملکردی در جدول شماره ۱ آمده است.

جدول ۱ - طبقه بندی نرم کننده های متعارف بر اساس خواص عملکردی

Family	General purpose	Performance plasticizers			Specialty plasticizers		
		Strong solvent	Low temp	Low volatility	Low diffusion	stability	Flame resistance
Phthalates	X	√	√	√	√		√
Trimellitates			√	X	√		
Aliphatic dibasic esters			X				
Polycesters				X	X		
Epoxides			√	√		X	
Phosphates		√	√				X
Extenders	X						
miscellaneous		X		X	X		

X= primary performance function
√= secondary performance function

۳. شاخص های نرم کننده ها

مشخصات عملکردی یک پلیمر با تغییر نرم کننده تغییر می کند. شیمیست ها ابتدا خواص شیمیایی، فیزیکی و سمیت نرم کننده ها را مشخص کرده و سپس به ارزیابی خواص دیگر نرم کننده ها می پردازند. نکته قابل توجه این است که یک یا چند خاصیت برای انتخاب یک نرم کننده برای پلیمر خاص کافی نیست بلکه بایستی ایتیمم خواص جهت انتخاب یک نرم کننده مد نظر قرار گیرد. پارامترهای کلیدی و شاخص در انتخاب نرم کننده به صورت ذیل می باشد [۳].

۱-۳- قیمت نرم کننده

۲-۳- سازگاری با پلیمر

۳-۳- تأثیر گذاری روی فرآیند پذیری پلیمر

۴-۳- تأثیر گذاری روی خواص مکانیکی پلیمر

۵-۳- خواص ویژه ترکیب پلیمر و نرم کننده

۱-۳- قیمت

قیمت نرم کننده به منابع و میزان دسترسی مواد اولیه بستگی دارد. تجهیزات سنتز نرم کننده نیز روی قیمت تمام شده مؤثر می باشند. بعضی وقتها عرضه

و تقاضا نیز روی قیمت نرم کننده تأثیر می گذارند.

برای مثال نرم کننده دی اکتیل فتالات (DOP) علی رغم تأمین مشخصات عملکردی عالی از قیمت بسیار مناسبی نیز برخوردار می باشد. مگر اینکه جهت دستیابی به خواص ویژه ای از قبیل "پایداری حرارتی" از نرم کننده اپوکسید به جای دی اکتیل فتالات استفاده شود.

۲-۳- سازگاری (Compatibility)

سازگاری پلیمر با نرم کننده بسیار ضروری است. بدون توجه به سازگاری استفاده از واژه نرم کننده معنی پیدا نمی کند. درجه سازگاری خواص شیمیایی، نوع و وزن مولکولی نرم کننده درجه سازگاری را مشخص می کند. برای مثال یک ماده کاملاً ناسازگار دچار جدایش فازی می شود. یک نرم کننده کمی سازگار ممکن است ابتدا ترکیب تقریباً هموزن را تشکیل دهد اما با گذشت زمان از همدیگر جدا شوند. سازگاری خوب زمانی اتفاق می افتد که برهم کنش مولکولی بین پلیمر نرم کننده از برهم کنش مولکولی بین پلیمر پلیمر و نرم کننده نرم کننده بیشتر باشد. سازگاری عاملی است که وابسته به غلظت نرم کننده و وزن مولکولی پلیمر می باشد. معمولاً غلظت بیش از اندازه نرم کننده، سازگاری را کاهش می دهد.

درجه "ناسازگاری" بوسیله پارامترهای ذیل بررسی می شود :

۳-۲-۱- حلالیت پذیری:

میزان حلالیت پذیری نرم کننده با پلیمر اولین فاکتور سازگاری می باشد. حلالیت پذیری ناچیز نرم کننده تحت شرایط و عوامل دینامیکی باعث ایجاد پدیده جدایش (Fluxing) می گردد. بنابراین ضروری است سازگاری نرم کننده از حالت جدایش بیشتر باشد.

۳-۲-۲- شفافیت:

میزان شفافیت تابعی از میزان سازگاری می باشد. میتوان با کمترین هزینه و با یک آزمایش ساده و با دانستن درصد نرم کننده در ترکیب پلیمر- نرم کننده درجه سازگاری را حدس زد به طوری که وقتی ترکیب بدست آمده ترکیب یکنواخت و عاری از کدورت ظاهری باشد می توان به عنوان معیاری از درجه سازگاری حدس زده شود [۲].

۳-۲-۳- جدایش فازی:

جدا شدن فازی باعث کدورت ظاهری مخلوط یا ترکیب می شود. ظاهر شدن ماده روغنی تراوش شده (Spew) بر روی یک فیلم نازک وینیلی نتیجه ای از جدایش فازی می باشد میزان فاز روغنی مربوط به میزان ناسازگاری می باشد [۲].

۳-۳- فرآیند پذیری

تأثیر نرم کننده روی سهولت آمیخته شدن پلیمر با نرم کننده یک روش تکنیکی مهم مخصوصاً در تعیین بهترین شرایط فرآورش و ملاحظات اقتصادی می باشد. دمای امتزاج و میزان انرژی مورد نیاز هزینه فرآورش را مشخص می کند، بواسطه انتخاب نرم کننده مناسب اپتیمم زمان امتزاج و انرژی مورد نیاز بدست می آید.

با صرف نظر از بعضی استثناها در جدول شماره ۲ تأثیر گروههای عامل مختلف روی مولکول نرم کننده بر روی دمای امتزاج نشان داد شده است. افزودن نرم کننده های هیدروکربن نوع دوم ویسکوزیته ترکیب پلیمر نرم کننده را کاهش می دهد و باعث افزایش طول عمر مفید شده بدون اینکه دما و مدت زمان آمیخته شدن افزایش یابد [۴].

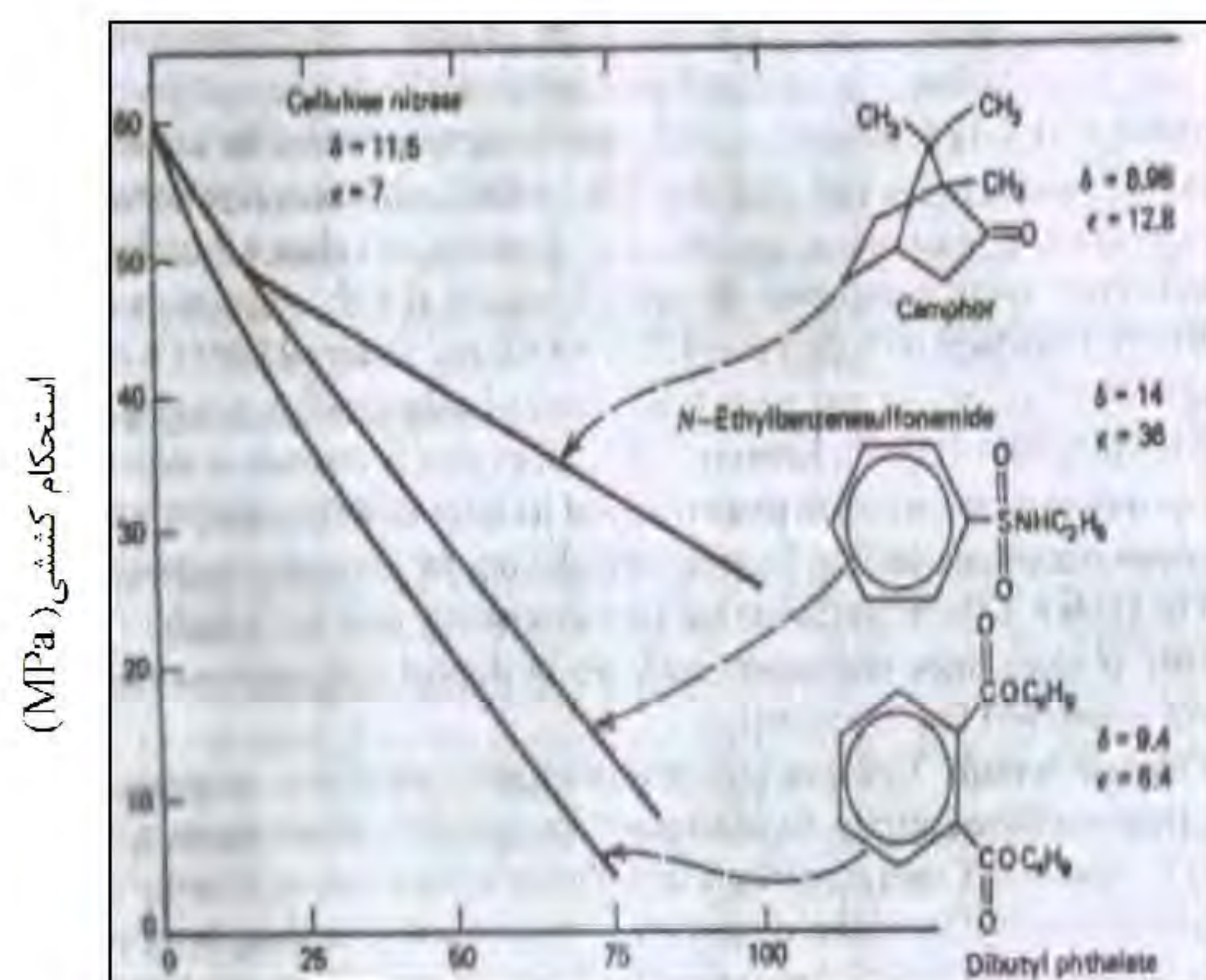
۳-۴- خواص مکانیکی

نوع و غلظت نرم کننده روی خواص مکانیکی ترکیب پلیمر- نرم کننده همانند Tg موثر می باشد [۲] اندازه گیری پارامترهای از قبیل استحکام کششی

(Tensile Strength)، ازدیاد طول (Elongation)، سختی (Hardness)، نرمیت (Stiffness)، مدول (Modulus)، الاستیسیته (Elasticity) از مناسبترین روشهای اندازه گیری خواص مکانیکی ترکیب پلیمر- نرم کننده می باشد. در شکل شماره ۲ تأثیر افزایش غلظت نرم کننده روی استحکام کششی یک نوع پیشرانه نشان داده شده است [۳].

جدول ۲- اثر گروههای عاملی بر دمای جدایش نرم کننده- پلیمر [۱]

تغییر در مینیمم دمای جدایش (درجه سانتیگراد)	تعویض گروههای عاملی
-۵۸	افزایش اپوکسی تک اکسیژن به منو استر آلیفاتیک
-۳۶	افزایش استر نوع دوم به مونو استر آلیفاتیک
-۳۴	جایگزینی گروه آلیفاتیک بجای گروه آروماتیک
-۳۰	افزایش آمید بر روی استر های آلیفاتیک
-۲۷	جایگزینی گروه آلیفاتیک با سیکلو هگزان
-۲۵	افزایش استر نوع سوم به دی استر های آلیفاتیک
-۱۲	افزایش اپوکس به سیکلو هگزان
+۵	افزایش استر نوع چهارم به تری استر های آلیفاتیک
+۶	افزایش گروه -O- بداخل زنجیره کربنی
+۸ تا +۵	افزایش گروه -CH ₂ - به داخل زنجیره کربنی



غلظت نرم کننده (PHR)

شکل ۲- تأثیر غلظت نرم کننده بر استحکام کششی

۳-۵- خواص ویژه

۳-۵-۱- مقاومت شیمیایی

نرم‌کننده‌ها بایستی مقاومت شیمیایی خوبی در مقابل حلالهای آلی و حلالهای غیر آلی داشته باشند. افزایش غلظت نرم‌کننده مقاومت شیمیایی پلیمرها را کاهش می‌دهد. اکثر نرم‌کننده‌ها مقاومت خوبی را در مقابل حلالهای غیر آلی از خود نشان می‌دهند. اگر چه اسید سولفوریک ترکیبات پلیمری حاوی نرم‌کننده با سختی زیر ۶۰ را حل می‌کند اما روی ترکیبات پلیمری حاوی دی اکتیل فتالات غیر مخرب می‌باشد [۱] و [۳].

۳-۵-۲- مقاومت در مقابل اشتعال پذیری

همه ترکیبات پلیمری بر پایه NC اشتعال پذیری بالایی دارند. افزایش غلظت نرم‌کننده درجه اشتعال پذیری ترکیب پلیمری را افزایش می‌دهد. فاکتور تعیین کننده در کنترل اشتعال پذیری ترکیبات پلیمری ساختار شیمیایی و نوع نرم‌کننده می‌باشند. فریزل و چارک نشان دادند که نرم‌کننده‌های هالوژنه و مونومریک فسفره مقاومت به اشتعال پذیری بالایی را موجب می‌شوند [۱].

تری آریل و آریل الکیل فسفات وقتی که به میزان ۲۵٪ جایگزینی دی اکتیل فتالات می‌شوند، مقاومت به اشتعال پذیری ترکیب را تقویت می‌کنند. پارافین‌های کلرینه شده مقاومت به اشتعال پذیری ترکیبات وینیلی را حتی زمانی که به مقدار جزئی جایگزین دی اکتیل فتالات می‌شود، تقویت می‌نماید [۱] و [۳].

۳-۵-۳- پایداری در مقابل نور و حرارت

نرم‌کننده‌ها می‌بایست مقاومت خوبی در مقابل نور و حرارت داشته و مشکلات نگهداری نداشته باشند. عموماً پایداری در مقابل نور و حرارت ترکیبات پلیمری، به میزان نرم‌کننده داخل ترکیب پلیمری بستگی داشته که باعث بهبود یا اختلال پایداری می‌شود. ناخالصی داخل نرم‌کننده باعث کاهش پایداری حرارتی می‌شود. تستهای پایداری انبارداری معمولاً بدینصورت انجام می‌شود که نرم‌کننده درون ظرف آزمایشگاهی در معرض حرارت یا UV قرار می‌گیرد و به صورت تغییر در رنگ، ویسکوزیته یا یک تغییر شیمیایی اندازه‌گیری می‌شود. نرم‌کننده‌های فسفات از پایداری حرارتی ضعیفی برخوردار هستند.

۳-۵-۴- سمیت نرم‌کننده‌ها

سمیت بحرانی ترین فاکتور ترکیبات پلیمری مخصوصاً در کاربردهایی از قبیل وسایل بیوپزشکی و بسته بندی غذاها به شمار می‌رود. اما در انبارداری و عملیات های فرآیندی نیز مهم می‌باشند. تشخیص عامل سمیت در پلیمرهای حاوی نرم‌کننده مشکل می‌باشد. برای اینکه تداخل ناشی از افزودنی های دیگر در کنار نرم‌کننده پیش می‌آید. تغییر پذیری در مقاومت حیوانات آزمایشگاهی به عنوان یکی از روشهای معمول تشخیص میزان سمیت به شمار می‌رود. واحد اندازه‌گیری میزان سمیت LD₅₀ می‌باشد. در کشور آمریکا قوانین نظارتی سختگیرانه‌ای در خصوص استفاده از پلیمرها و نرم‌کننده‌ها در صنایع بسته‌بندی و مواد غذایی وضع گردیده است.

۴. مکانیزم جذب نرم‌کننده‌ها [۳]

جذب نرم‌کننده داخل پلیمر به طور عمده به چهار مرحله ذیل تقسیم می‌شود:

- ۱- جذب سطحی و نفوذ از سطح
- ۲- جذب و پخش داخل مولکولهای پلیمر همراه با شروع تورم
- ۳- جدا شدن و آزاد سازی گروههای قطبی
- ۴- تجزیه نواحی کریستالی و بازسازی مجدد ساختمان

۴-۱- جذب سطحی و نفوذ از سطح

مولکولهای نرم‌کننده راهشان را به داخل خلل و فرج ذرات پلیمر باز کرده و به آنها می‌چسبند. در این مرحله جذب سطحی وجود دارد. فضای قابل دسترسی برای نرم‌کننده سرد در مرحله جذب سطحی بوسیله فرمول (۱) محاسبه می‌شود:

$$(1) \quad 1 - V = \frac{d_b}{d}$$

V = کسری از حجم خالی در دسترس

d_b = دانسیته ظاهری پلیمر پودری

d = دانسیته واقعی پلیمر اندازه‌گیری شده بوسیله جایگزین مایع

مقدار نرم‌کننده که در این فضاها بوسیله ذرات پلیمر نگه داشته می‌شود توسط تکنیک تیتراسیون جذب قابل محاسبه است.

۲-۴- جذب و پخش داخل مولکولهای پلیمر همراه با شروع تورم

دومین قدم به عنوان یک مرحله مقدماتی برای جذب در مرحله سوم محسوب می شود. نفوذ نرم کننده داخل ذرات یا لایه های پلیمر کند است مخصوصاً در دماهای پایین. تا اینکه تغییراتی در سطح به صورت رخنه کردن اتفاق بیافتند. حضور کلونیدهای محافظ روی سطح پلیمر این مرحله را به تعویق می اندازد. بنابراین اگر سطوح به راحتی حل شود مراحل مقدماتی کوتاهتر خواهد بود و دماهای بالاتر این مراحل را تسریع خواهند کرد.

ذرات پلیمر به تدریج و به آهستگی متورم می شوند. سرعت تورم قابل محاسبه خواهد بود. تورم نسبت مستقیم با فشار بخار نرم کننده دارد. کارلتون و هشیاک در دماهای بالاتر تورم را با استفاده از یک معادله ریاضی شماره (۲) توضیح دادند:

$$(2) \log \frac{S_e - S_0}{S_e - S} = \log \frac{1}{1-p} \cdot \frac{k}{2.303} t$$

S_e = جذب سطحی نرم کننده در معادله تورم در دمای تست

S_0 = میزان حجم نرم کننده سرد بدون تورم

S = حجم نرم کننده در زمان t

P = ضریب جذب سطحی نهایی

این معادله نشان می دهد که بعد از گذشت یک مدت زمان مشخص معادله

بایستی به یک خط مستقیم تبدیل شود.

۳-۴- جدا شدن و آزادسازی گروههای قطبی

آزاد شدن گروههای قطبی بوسیله تغییر در ثابت دی الکتریک براحتی قابل تعیین است. ثابت دی الکتریک ترکیب نهایی بالاتر از ثابت دی الکتریک مواد اولیه می باشد. سرعت تغییر ثابت دی الکتریک بوسیله معادله (۳) مشخص می شود:

$$(3) \ln \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 - \epsilon)} = Mt$$

$\epsilon=1$ ثابت دی الکتریک ترکیب در زمان t

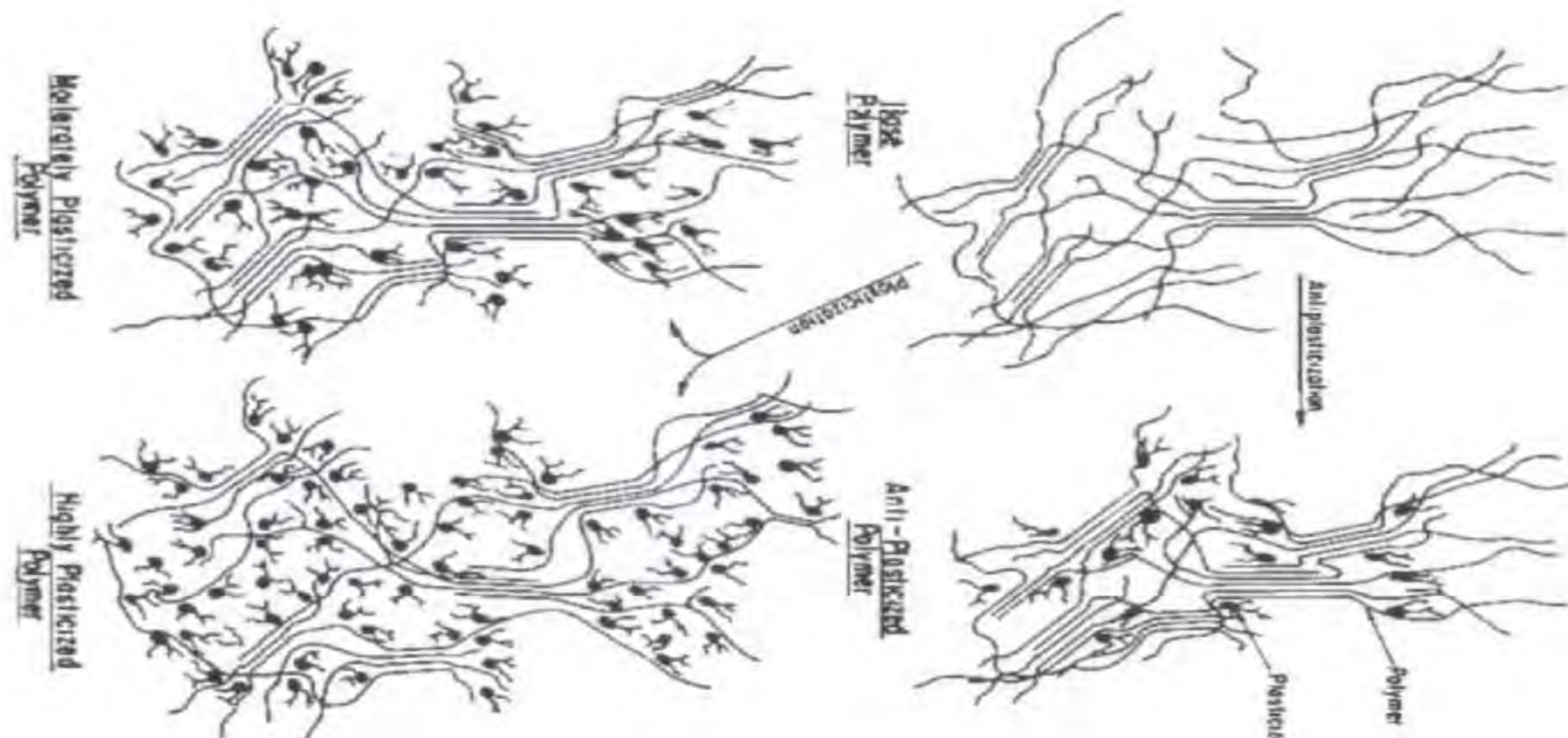
ϵ_1 = ثابت دی الکتریک مخلوط مرطوب

ϵ_2 = ثابت دی الکتریک مخلوط خشک

M = پارامتر ثابت

۴-۴- تجزیه نواحی کریستالی و بازسازی مجدد ساختمان [۲]

شکستن ساختار کریستالی مولکولهای پلیمر که در طی مراحل بالا اتفاق می افتد باعث نفوذ مولکولهای نرم کننده به داخل مولکولهای پلیمر می شود. بعد از این مرحله کم کم مولکولهای پلیمر و نرم کننده به صورت تقریباً منظم در کنار هم قرار می گیرند. شکل شماره ۳ این مراحل را به تصویر کشیده است.



شکل ۳- شکستن ساختار کریستالی پلیمر توسط نرم کننده

۵. انواع نرم‌کننده های خنثی و انرژي زا و ویژگیهای آنها در پیشرانه های جامد

نرم‌کننده ها نیز مانند پلیمر ها به دو دسته خنثی و انرژي زا تقسیم می‌شوند. نرم‌کننده‌های غیر انرژي زا در بهبود خواص مکانیکی مؤثر می باشند اما خروجی انرژي فرمولاسیون را با کاهش اکسیژن بالانس کاهش می دهند. به طور مشابه نرم‌کننده های انرژي زا هم در بهبود خواص مکانیکی مؤثر بوده و هم با کمک به اکسیژن بالانس انرژي فرمولاسیون را افزایش می‌دهند.

۵-۱- نرم‌کننده های خنثی

نرم‌کننده های غیر انرژي زا یا اصطلاحاً خنثی به ترکیبات پلیمری اضافه می شوند تا قابلیت انعطاف پذیری و خواص فرآیندپذیری ترکیبات پلیمری را افزایش دهند اما قادر به افزایش خواص انرژتیک ترکیب نمی باشند و حتی در اکثر مواقع با داشتن اکسیژن بالانس منفی باعث کاهش کالری و انرژي ترکیب پلیمری انرژتیک می شوند. مواد نرم‌کننده درجه حرارت ذوب، مدول الاستیک و درجه حرارت شیشه ای محصول را پایین آورده ضمن حفظ طبیعت شیمیایی پلیمر درجه انعطاف پذیری محصول نهایی را تنظیم و کنترل می کند. عمده نرم‌کننده های خنثی با نیتروسولوز سازگار می باشد که متداول ترینشان بالغ بر ۱۳۰ نرم‌کننده می رسد [۲].

خواص ذیل در انتخاب یک نرم‌کننده از طیف وسیعی از نرم‌کننده های اشاره شده مهم می باشند.

۱- در NG یا سایر نرم‌کننده های پراثری حل شوند.

۲- ژلاتین کننده خوبی برای NC باشند.

۳- مایع باشند.

۴- فرار نباشند.

۵- اثر سوء بر روی خواص شیمیایی و فیزیکی سایر ترکیبات نداشته باشند.

۶- سمی و خطرناک نباشند بطوریکه کار کردن با آنها ایجاد اشکال نماید.

۷- در دسترس باشند.

۸- اقتصادی و مقرون به صرفه باشند.

۵-۲- نرم‌کننده های انرژي زا

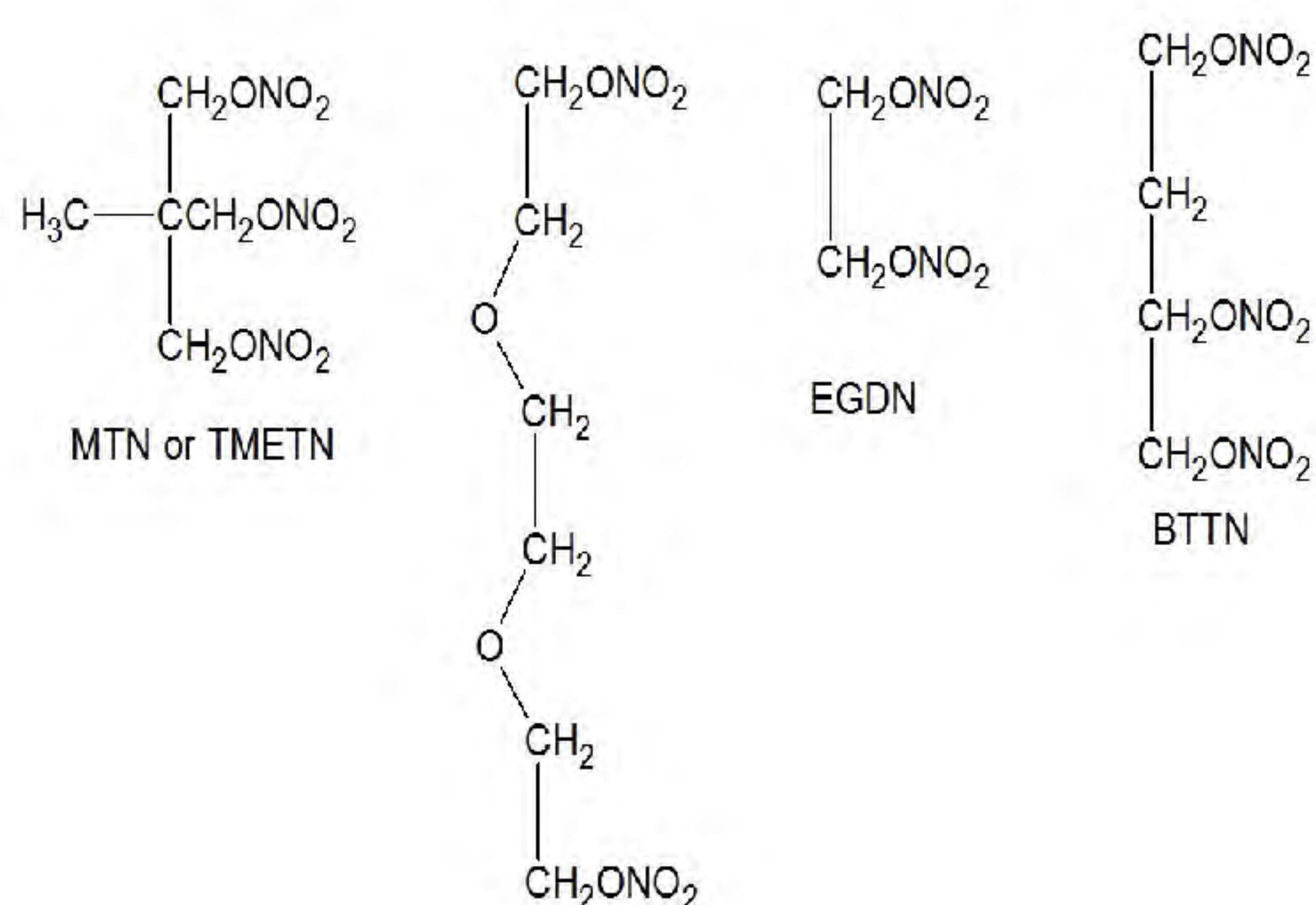
نرم‌کننده های انرژي زا بر اساس گروههای عاملی به چند دسته تقسیم می‌شوند:

۵-۲-۱- نرم‌کننده های بر پایه گروه عاملی نیترات استر [۱۹]

اولین و پر استفاده ترین نرم‌کننده انرژي زا خانواده نیترات استرها می باشند و مهمترین نرم‌کننده نیترات استر نیتروگلیسیرین می باشد. که برای اولین بار در سال ۱۸۴۶ کشف شد.

نیتروگلیسیرین تقریباً در آب نامحلول بوده ولی در اکثر حلالهای آلی محلول می باشد. به عنوان یک ماده انفجاری حساس به آسانی به وسیله اصطکاک و ضربه و دما (بالتر از ۲۰۰°C) منفجر می شود. ناپایداری نیتروگلیسیرین در طی انبار داری و تجزیه خود بخودی آن باعث شده که در سوختههای حاوی نیتروگلیسیرین از پایدار کننده استفاده شود که از تجزیه خود بخودی این نرم‌کننده جلوگیری شود [۴].

علیرغم این مشکلات هنوز هم نیتروگلیسیرین یک نرم‌کننده مؤثر و مهم در بسیاری از کاربردهاست. بعضی از نیترات استرهای متعارف عبارتند از تری متیلول اتان تری نیترات (TMETN)، تری اتیلن گلیکول دی نیترات (TEGDN)، اتیلن گلیکول دی نیترات (EGDN) و بوتان تری ال تری نیترات (BTTN) ضمن شباهت ساختاری و داشتن خواص مشابه با نیتروگلیسیرین و نداشتن مخاطرات نیتروگلیسیرین جایگزین خوبی به جای این ماده محسوب می شوند [۲۰]. ساختار این مواد در ذیل آمده است:



فرمولاسیون سه نوع پیشرانه جامد دوپایه حاوی نرم‌کنندههای نیترات استر در جدول شماره ۳ آورده شده است:

جدول ۳- سه نوع پیشرانه حاوی نرم‌کنندههای نیترات استر

نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱	اجزای سازنده
۵۳/۰	۳۴/۹	۴۶/۰	نیترو سلولز (۱۲/۶٪)
۴۱/۹	۴۶/۰	۳۸/۵	متری ال تری نیترات
۴/۰	۱۵/۰	۳/۰	تری اتیلن گلیکول دی نیترات
۱/۰	۱/۰	۲/۰	اتیل سنترالیست
-	-	۱/۰	سرب کرینات بازی
-	۱/۰	۱/۰	پتاسیم سولفات
-	-	۸/۴	دی بوتیل فتالات
-	۲/۰	-	پلی اتیلن
۰/۱	۰/۱	۰/۱	واکس کاندلیلا (Candellila)

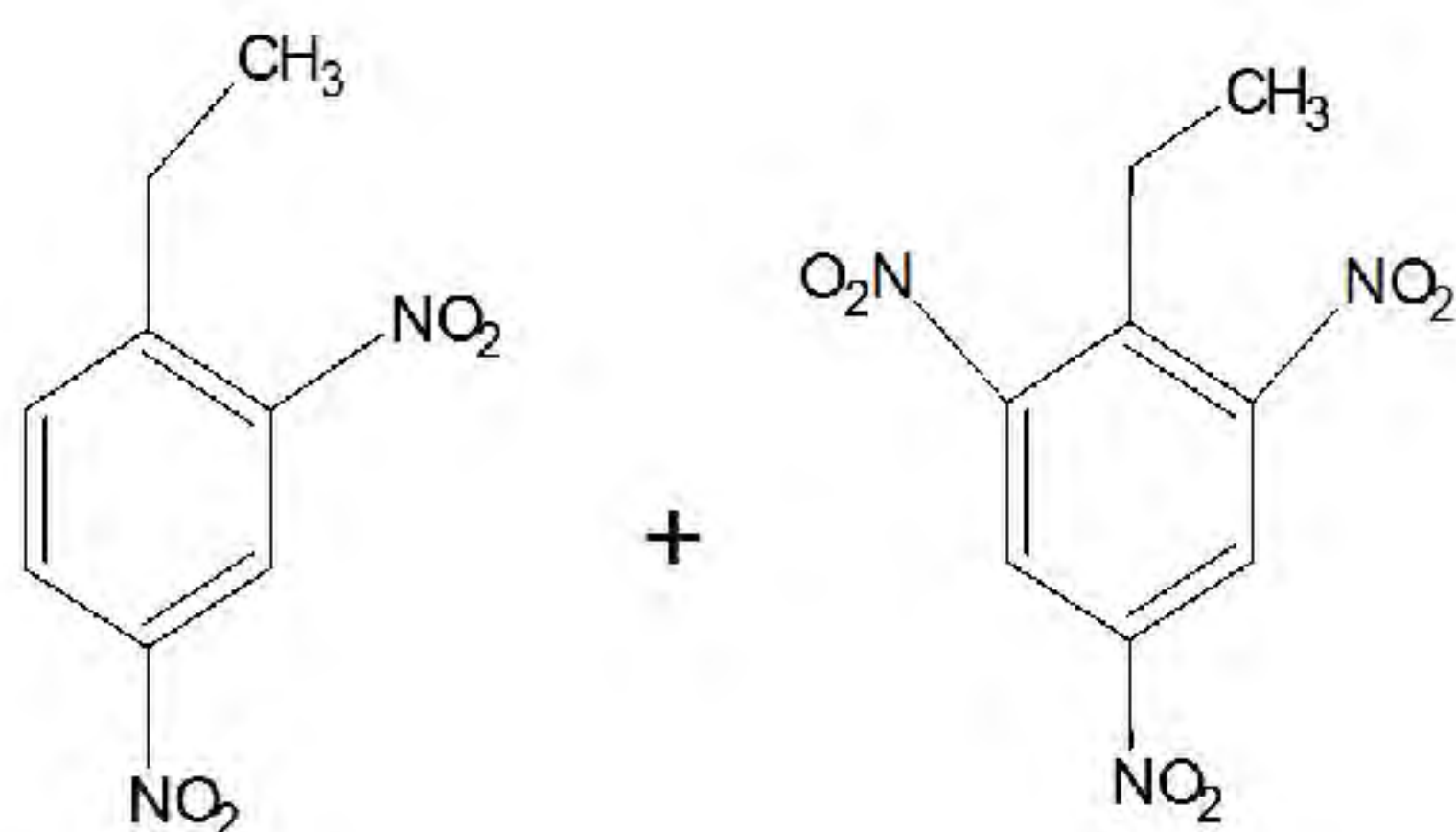
۵-۲-۲- نرم کننده های دارای گروه عاملی نیترو [۲۱]

نرم کننده های برپایه گروه عاملی نیترو هم شامل آلیفاتیک ها و هم شامل نیترو آروماتیک ها می باشند.

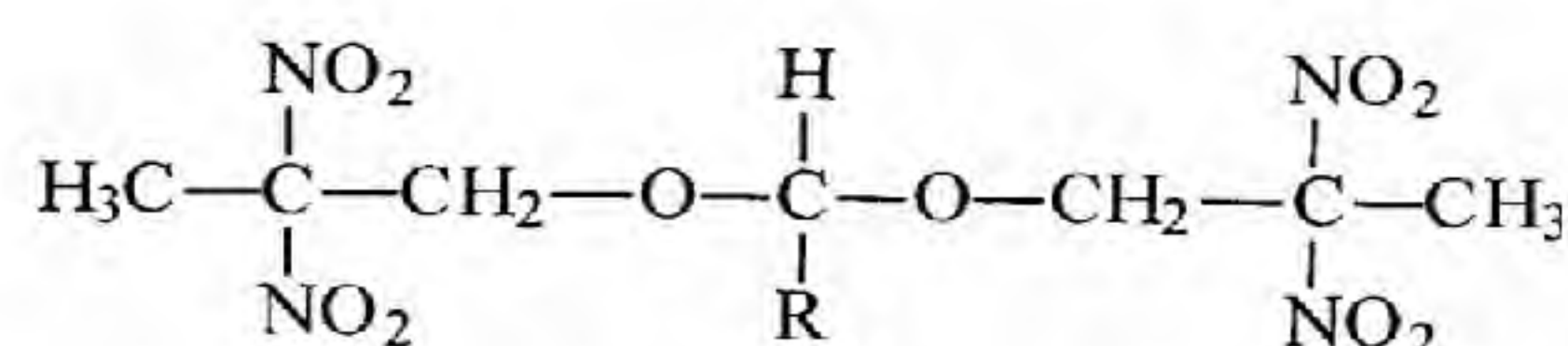
۵-۲-۱- نرم کننده های نیترو آلیفاتیک [۱۰]

کلاکر و وینکلر با جایگزینی ¹BDNPA/F به جای تری استین توانستند ایمپالس ویژه (Specific impulse) پیشرانه جامد دوپایه را حدود ۱۵ ثانیه افزایش دهند.

که سازگاری خوبی با نیترو سلولز دارند [۱۲].



K₁₀



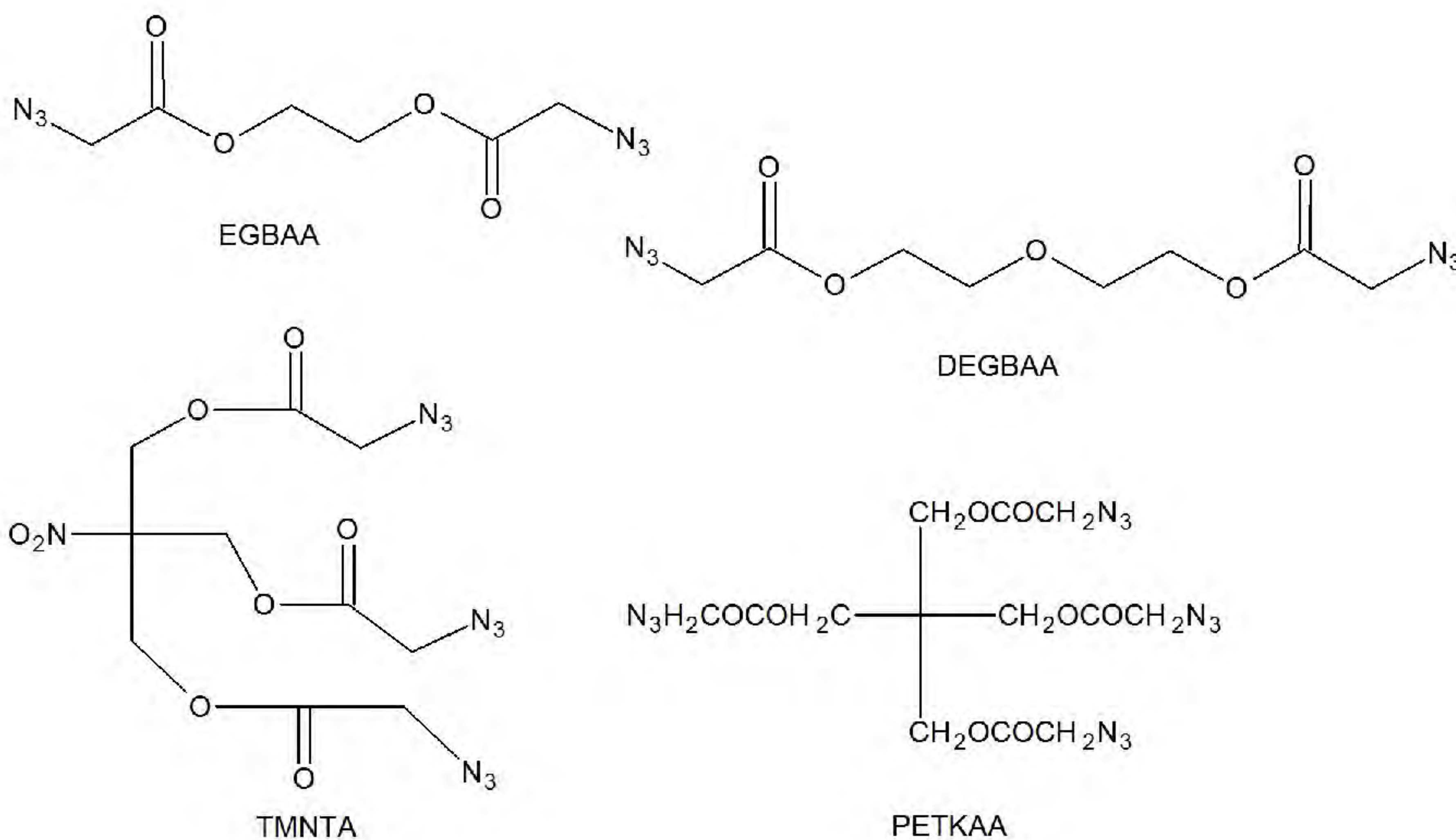
R = H, CH₃

۵-۲-۳- نرم کننده های دارای گروه عاملی آزیدو

خواص مکانیکی ضعیف پلیمرهای با گروه عاملی آزیدو (-N₃) می تواند با ترکیب کردن نرم کننده های انرژی زا دارای گروه آزیدو بهبود داده شود به عنوان مثال، نرم کننده GAP Diol، سازگاری زیادی با پلیمر GAP دارد [۹]. چند نمونه از نرم کننده های دارای گروه عاملی آزیدو در ذیل ارائه شده است:

۵-۲-۲- نرم کننده های نیترو آروماتیک

مهمترین نرم کننده های نیترو آروماتیک K₁₀ و دی نیترو تولوئن می باشند



۱- مخلوط ۱:۱ بیس (۲و۲- دی نیترو پروپیل) استال / بیس (۲و۲- دی نیترو پروپیل) فرمال

۵-۲-۴- نرم کننده های انرژی زا با چند گروه عاملی

۵-۲-۴-۱- نرم کننده های نیترا اتر اتیل آمین (NENA)

خانواده نیترا تر اتیل آمین ها، نرم کننده های مؤثری در فرمولاسیون های

انرژی زا، مخصوصاً در فرمولاسیونهای بر پایه نیتروسولوز می باشند که دارای

خصوصیات ذیل می باشند [۲۸و۴].

پارامترها	McNENA	EtNENA	PrNENA	BuNENA	PentyNENA
وزن ملکولی	۱۶۵/۱	۱۷۹/۱	۱۹۳/۲	۲۰۷/۲	۲۲۱/۱
دانسیته (g/cm ³)	۱/۵۳	۱/۳۲	۱/۲۶۴	۱/۲۱۱	۱/۱۷۸
نقطه ذوب °C	۳۸-۴۰	۱-۵	-۲	-۲۷ تا -۲۸	-۵ تا -۸
توازن اکسیژن	-۴۳/۶	-۶۷/۰	-۸۷/۰	۱۰۴/۰	-۱۱۹/۱
اگزوترم DSC °C	۲۱۸	۲۱۰	۲۱۰	۲۱۰	-
گرمای تشکیل (KJ/mol)	۱۱۱۳	۷۸۴	۵۰۳	۲۵۹	۴۷

۳- پایداری کافی

۴- داشتن حداکثر دانسیته

۵- مقاوم در برابر عوامل خارجی مانند رطوبت و ...

۶- مقاومت در برابر اشتعال ناگهانی و ضربه

۷- داشتن حداکثر استحکام فیزیکی

۸- تغییر بسیار کم در حجم با تغییر دما

۹- خنثی بودن شیمیایی

۱۰- سهولت کارکرد

۱۱- حساسیت کم به وجود ناخالصیها

۱۲- تولید گازهای خروجی غیر قابل اشتعال

۱۳- تولید گازهای غیر سمی و غیر خورنده

۱۴- قابلیت سوختن با سرعت پایدار

۱۵- ارزانی، ایمنی و سهولت در حمل و نقل

۱۶- سازگاری اجزای پیشرانه با همدیگر

۷. نتیجه گیری

در انتخاب نرم کننده برای پیشرانه دوپایه خاص اپتیمم خواص بایستی مد نظر قرار گیرد.

- نرم کننده ها عموماً پایه آلی داشته و به صورت سنتزی تهیه می شوند.

- عموماً از هر دو نوع نرم کننده ها در پیشرانه های جامد دوپایه استفاده می شود. (هم انرژی زا هم غیر انرژی زا)

- خانواده فتالات و استات ها به عنوان مهمترین نرم کننده های خنثی در

Bu-NENA دردمای معمولی مایع هستند. MeNENA جامد است اما نقطه ذوب آن (۳۹-۳۷ °C) آن قدر پایین است که می تواند یک نرم کننده مؤثر باشد. از خانواده NENA می توان برای بهبود انرژی و بهبود خواص مکانیکی پیشرانه های تک پایه، دوپایه و سه پایه استفاده کرد ترکیبات NENA نیز به آسانی NC را نرم و ژلاتینه کرده و گازهای حاصل از احتراق با وزن ملکولی پائین ایجاد می کند که در نتیجه ایمپالس ویژه افزایش پیدا می کند، همچنین حساسیت به ضربه آنها از نیترا استر کمتر است و سنتز آنها آسان می باشد. از معایب اصلی خانواده NENA پدیده مهاجرت (Migration) می باشد در نتیجه فرمولاسیونهای پیشرانه حاوی نرم کننده های NENA به سختی عمر ۱۰ ساله دارند. یکی دیگر از معایب این نرم کننده ها ناسازگاری با آمونیوم پر کلرات (AP) است [۷] و [۵].

۶. ویژگی های ایده آل پیشرانه جامد دوپایه [۱۸]

بدیهی است که برای ارائه یک فرمولاسیون ایده آل، باید ویژگیهای تمامی اجزاء را دانست و با توجه به معایب و مزایای آنها پیشرانه ای طراحی نمود که تا حدی ویژگیهای یک پیشرانه ایده آل را داشته باشد. بنابراین نرم کننده ها نیز که از اجزاء فرمولاسیون پیشرانه های جامد می باشند، بایستی نوع و درصد انتخاب آنها به نحوی باشد که ویژگیهای یک پیشرانه ایده آل تأمین شود. بنابراین یادآوری ویژگیهای یک پیشرانه ایده آل در اینجا ضروری به نظر می رسد. یک پیشرانه ایده آل دارای مشخصات زیر می باشد:

۱- آزاد کردن انرژی شیمیایی به میزان زیاد

۲- وزن مولکولی کم محصولات احتراق

حاوی RDX/AP/Al را تا ۴۶ درصد افزایش داده و باعث افزایش حدود پنج تا ده ثانیه در مقدار ایمپالس ویژه گردد. ترکیبات NENA نیز به آسانی NC را نرم و ژلاتینه کرده و گازهای حاصل از احتراق با وزن مولکولی کم ایجاد می‌کنند که در نتیجه ایمپالس ویژه افزایش می‌یابد. همچنین حساسیت به ضربه آنها از نیترات استرها کمتر است و سنتز آنها آسان می‌باشد. بنابراین جایگزینی NG با نرم‌کننده‌های انرژی‌زا توصیه می‌شود.

سوخته‌های جامد دوپایه بر پایه NC می‌باشند. NG - پر استفاده‌ترین و مهمترین نرم‌کننده از خانواده نیترات استرها می‌باشد که از معایب آن می‌توان حساسیت زیاد به ضربه و اثرات بیولوژیکی روی بدن انسان را نام برد. استفاده از BTTN از همین خانواده می‌تواند مشکلات مربوط به NG را برطرف نماید. حساسیت به ضربه BTTN پنج برابر کمتر از NG است و پایداری بهتری دارد. - نرم‌کننده BDNPA/F می‌تواند سرعت سوزش سوخته‌های CMDB

۸. مراجع

- [1]. Charles E. Wilkes, Charles A. Daniels, James W. Summers, HANSER, "PVC Hand book" dapter 5: plasticizers(1975).
- [2]. Nicholas P. Cheremisinoff "condensed Encyclopedia of polymer Engineering term" (2001).
- [3]. Kirk Othmer, Third Edition, "Encyclopedia Of Chemical Technology" Newyork:John Wiley And Sons(1982).
- [4]. Arthur Provatas, "Energetic Polymers And Plasticizers For Explosives Formulations", Dsto. Areview Of Recent Advanced (DSTO-TR-0966,2000) .
- [5]. Paul Bamyas. Peter Honey, "Plasticizers For New Energetic Binders" ICT (1993).
- [6]. Dellef Dress, "Synthesis And Characterization Of Azidoplasticizer", ICT(2001).
- [7]. Gunlife, Gan Kavanagh, "Plasticization And Mechanical Properties In Energetic Polymeric Binders", ICT(2001).
- [8]. Wang-Jiang-Ning, "The Burning Property Of Double Base Propellant By Using Three Kinds Of Common Plasticizer and The Prospect For New Type Plasticizer", Wang Wing Fei, Modern Chemistry Research Institute, ICT(2002).
- [9]. John p. consaga, laplata, steven l. Collignon. " Energetic Composites Of Cyclodextrin Nitrate Esters And Nitrante Ester Plasticizers", United States Patent Number: 5,114,506, May 19. (1992).
- [10]. Robert C Gill, George W. Naufflett, Fort Washington. " New Plasticizer For Nitro Polymers". United states patent number: 4,457,791 may 3, (1994) .
- [11]. Rodney Willer , Alfred G. stern, Robert s. day" Polyglycidyl Nitrate Plasticizers" Unites States Patent Number: 5,380,777 Jan 10, (1995).
- [12]. Thomas k. Highsmith , Daniel W. Doll, Louis F. Cannizzo. "Energetic Plasticizer, And Explosive And Propellant Compostion Containing Same" United States Patent: 6,425,966 b1, jul, 30. (2002).
- [13]. Paul R. Mosher. "Solvent Less Double Base Propellants And Method For Plasticizing Nitrocellulose Propellants Without Use Of Solvents" United States Patent: 4,082,583 Apr 4, (1978) .
- [14]. Theodore M. Benziger. "Thermally, Stable, Plastic Bonded Explosives" United States Patent Number: 4,168,191 Sep 18. (1979).
- [15]. D. Venkatesan, M. Srinivasan. "Migration Of Plasticizer In Solid Propellant Grains" Polymer International 1993 Sci Printed In Great Britain.
- [16]. J. Akhavan "Investigation Into The Network Structure Of Plasticized Rocket Propellant". Polymer Volume 39 No.1 (1998).
- [17]. شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک مقدمه ای بر مبانی آمیزه کاری و تکنولوژی لاستیک (چاپ: ۱۳۷۵).
- [18]. علی سیف ا... زاده ، علی صابری مقدم ، تعیین ویژگیهای یک سوخت جامد ایده آل دانشگاه صنعتی مالک اشتر ، مجتمع دانشگاهی مواد و مهندسی شیمی ، سومین همایش سراسری مواد منفجره ، پیروتکنیک و پیش‌رانه ، اسفند ۱۳۸۱.
- [19]. Alain Davenas, Solid Rocket Propulsion Technology, (1993).
- [20]. Nitroglycerin, Mil-N-246b, 21 June. (1990)
- [21]. R.C. Warren, The Effect Of Aging And Annealing On The Physical Properties Of Nitrocellulose Plasticized With Nitroglycerin, Polymer, 1990, Vol. 31.
- [22]. Rudolf Meyer, Josef Kohler, Axel Homburg, Explosives (2002).
- [23]. Ampleman, G, Synthesis Of Diazido Terminated Energetic Plasticizer, Us Patent 5,124,463 (1992).
- [24]. Anthony P. Manzara, Birger Johannessen, And Ira M. Denenholz, Characterization Of Gap Polyll And Plasticizer, 25th International Annual Conference Of ICT, June 28-July 1, (1994).
- [25]. Kosowski, Bernard M. Characterization of 3m Gap 5527 Polyol And Gap 0700 Plasticizer, New Trends RES. ENERGY. MATER. PROC. SEMIN, 3rd 2000, 82-86.

- [26]. Drees.D.Ioffel, D.Messmer, A.Schmid, Synthesis And Characterization of Azido Plasticizer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 24,159162,(1999) .
- [27]. Zeigler, Edward H.Stable Plasticizers For Double Base Propellants Containing Nitrocellulose And Nitro Guanidine, U.S.Us 5,520,756 A 28 May (1996).
- [28]. T.K.Chaktaborthy, K.C.Raha, B.Omprakash, Amarjit Singh, A Study On Gun Propellants Based On Butyl-NENA, J.Of Energetic Materials, 22, No.1,(2004).
- [29]. R.Lsimmons ,Thermo Chemistry Of Nena Plasticizer , 25th International Annual Conference Of Ict, June 28-July 1, 1994,10-1.
- [30] R.I.Simmons, Effect Of Plasticizer On Performance Of Xm-39 Iova, 27th International Annual Conference of ICT, 1996,53-1.
- [31]. A.T.Blomquist And F.T.Fiedorek, Preparation Of Nitrate Alkyl Nitramines, Us Patent 2462052,(1949).
- [32]. R.V.Cartwright, Volatility Of NENA And Other Energetic Plasticizers Determined By Thermo Gravimetric Analysis, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 20,51-57(1995).