

مطالعه خواص نوری، رفتار حرارتی و پایداری گرمایی ذرات پنتااریتریتول تترانیترات پوشش دهی شده با نانورنگدانه لیتول روبین توسط تکنیک فراصوت با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی

معصومه صابری^۱، سعید بابایی^{۲*}، سید مهدی پورمرتضوی^۳
تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۲۵، ش.ص: ۶۳-۷۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۰۲

چکیده

در این تحقیق به منظور پوشش دهی ذرات پنتااریتریتول تترانیترات (پتن) از ترکیب استان و نانورنگدانه لیتول روبین بی قرمز ۵۷:۱ (NLR) استفاده گردید. پس از مطالعات ساختاری نانوکامپوزیت پتن-استان-NLR توسط روش‌های مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، از روش طراحی آماری تاگوچی برای بررسی و بهینه‌سازی میزان انعکاس نور نانوکامپوزیت در طول موج ۵۳۲ nm استفاده شد. اثر چهار عامل غلظت استان، غلظت NLR، سرعت هم‌زدن و دمای حمام فراصوت در سه سطح بر میزان انعکاس نور مورد بررسی قرار گرفت و تحلیل واریانس (ANOVA) نتایج نشان داد که غلظت NLR با درصد مشارکت ۷۹/۳۶ دارای بالاترین اثر می‌باشد. شرایط بهینه برای دستیابی به حداقل میزان انعکاس نور شامل ۵٪ وزنی استان، ۷٪ درصد وزنی NLR، سرعت هم‌زدن ۴۰۰ rpm و دمای حمام فراصوت ۵۰°C بدست آمد. حداقل میزان انعکاس نور با تحلیل واریانس داده‌ها برای این شرایط بهینه برابر ۴/۹۷±۱/۶۷ درصد پیش‌بینی شد. میانگین نتایج تجربی برای میزان انعکاس نور نانوکامپوزیت تحت شرایط بهینه نیز برابر با ۵/۹۰ درصد حاصل شد. در ادامه رفتار حرارتی و پایداری در حلال نمونه بهینه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل نشان‌دهنده عدم تغییر در دمای ذوب و تجزیه نانوکامپوزیت نسبت به پتن خالص و بیانگر سازگاری NLR و استان با ترکیب پتن است.

واژه‌های کلیدی: خواص نوری، پوشش دهی، پتن، تجزیه حرارتی، روش فراصوت، طراحی آزمایش تاگوچی.

^۱- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ایران

^۲- دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ایران

^۳- دانشیار شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ایران

* نویسنده مسئول مقاله : Safnba@gmail.com

پیشگفتار

میزان جذب و یا انعکاس نوری ترکیبات مختلف با توجه به استفاده از انرژی امواج نوری در سال‌های اخیر بسیار جذاب بوده و گسترش قابل توجهی در علوم پایه و تکنولوژی‌های مختلف صنعتی داشته است [۱-۳]. در این راستا مطالعات زیادی نیز در خصوص برهمکنش مواد پرانرژی با امواج نوری، به‌ویژه در بهبود فرآیند تولید، ایمنی و جابجایی گزارش شده است. حال برخی از این تحقیقات بر روی مواد پیشرانده^۱ و مواد پیروتکنیک^۲ بوده [۴-۶] و پژوهش‌های متعددی نیز در زمینه ترکیبات نیتراآمینی و نیترات استری [۷-۹] مشاهده گردیده است.

استفاده از پرتوهای نوری در اشتعال مواد پرانرژی، نسبت به روش‌های مرسوم نظیر احتراق الکتریکی و مکانیکی دارای ترکیبات شیمیایی سمی روشی ایمن‌تر، ساده‌تر و دوستدار محیط زیست می‌باشد [۹].

هنگامی که پرتو نوری بر روی سطح ماده جامدی برخورد می‌کند، بخشی از انرژی نوری بر روی سطح ماده جذب می‌شود. میزان انرژی جذب شده به خواص نوری، فیزیکی و حرارتی ماده مورد نظر ارتباط دارد [۱۰].

فرآیندهای اشتعال مواد پرانرژی به‌صورت گسترده در کاربردهای مختلفی از قبیل کیسه‌های هوا در وسایل نقلیه و یا سامانه‌های پرتاب صندلی هواپیما بکار می‌روند. در مکانیسم اشتعال، عامل تحریک واکنش مربوط به ناهمگنی حرارتی در ماده به نام نقطه داغ^۳ می‌باشد [۱۱]. به عقیده بسیاری از محققین اشتعال مواد پرانرژی توسط امواج نوری نیز ماهیت گرمایی دارد و پرتو نوری به عنوان منبع گرما برای اجزاء جذب کننده در ماده، به‌عنوان نقاط داغ برای شروع واکنش تجزیه گرمایی عمل می‌کند [۱۲].

ساختار مولکولی ترکیبات پرانرژی جهت اشتعال نوری باید به گونه‌ای باشد که بتواند امواج نوری حاصل از یک منبع نوری را به خوبی جذب نماید. در صورتی که خواص جذبی این ترکیبات مناسب نباشد، بایستی این خواص با استفاده از حساس‌کننده‌های نوری اصلاح گردد. یکی از

روش‌های فعال‌سازی نوری در مواد پرانرژی سنتز ترکیبات جدید با گروه‌های عاملی جاذب نور می‌باشد تا انرژی جذبی مربوطه حداکثر گردد [۱۳]. یکی دیگر از روش‌های فعال‌سازی نوری، افزودن مواد جاذب نوری مانند پودر فلزات منیزیم، زیرکونیوم و یا ذرات کربن به این ترکیبات می‌باشد. مشاهده شده است که با افزایش این مواد، انرژی آستانه برای شروع اشتعال کاهش می‌یابد. از آنجایی که این ترکیبات محتوای انرژی مواد پرانرژی را کاهش می‌دهند، باید در غلظت بهینه مورد استفاده قرار گیرند و ملاحظات ایمنی مانند حساسیت در مورد آن‌ها بررسی گردد [۹].

جهت افزایش میزان جذب نوری در ترکیبات نیتراآمینی و نیترات استری، مواد بسیاری مانند نانوذرات فلزی [۹، ۱۴، ۱۵]، رنگدانه‌های آلی [۱۶]، دوده [۷] و نانولوله‌های کربنی [۱۷، ۱۸] به آن‌ها افزوده شده است.

در بین ترکیبات اضافه شده رنگدانه‌ها به دلیل جذب نور بالا و سازگاری شیمیایی با مواد پرانرژی ارجحیت دارند. در سال‌های اخیر روش‌های گوناگونی جهت تهیه کامپوزیت‌های پرانرژی جاذب نور مانند اختلاط فیزیکی [۷]، جذب مستقیم رنگدانه روی سطح [۱۶] و روش کریستالیزاسیون مجدد [۹] بکار رفته است.

یکی از روش‌هایی که برای پوشش‌دهی مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش فراصوت می‌باشد. روش فراصوت روشی ممتاز برای سنتز کامپوزیت‌ها می‌باشد. در این روش برای بازدهی بیش‌تر روش، ابتدا سطح ماده پرانرژی توسط یک ماده اصلاح‌کننده سطح آماده و پس از آن پوشش‌دهی انجام می‌شود. از جمله عوامل مؤثر در پوشش‌دهی نسبت وزنی عامل پوشش‌دهنده به عامل پوشش‌شونده، مقدار ماده اصلاح‌کننده، سرعت هم‌زدن محلول، دمای حمام فراصوت، توان و مدت زمان اثرگذاری امواج فراصوت است [۱۹].

با تغییر مناسب هر یک از پارامترهای اصلی می‌توان کامپوزیتی با خواص فیزیکی و مکانیکی ویژه برای استفاده در کاربردی خاص را طراحی نمود. برای بررسی و بهینه‌سازی عوامل مختلف بر خواص و نتایج، دو روش طراحی آزمایش وجود دارد. روش اول طراحی آزمایش با استفاده از تمام ترکیب‌های ممکن از متغیرها و روش دیگر استفاده از روش‌های طراحی آزمایش از قبیل روش آماری

^۱ -Propellants

^۲ -Pyrotechnics

^۳ -Hot spot

سانتی‌گراد) انجام شد. جهت اندازه‌گیری میزان انعکاس نوری از دستگاه PerkinElmer مدل Lambda-950 در محدوده طیفی ۴۰۰-۱۱۰۰ nm استفاده شد. سازگاری شیمیایی توسط دستگاه پایداری در خلاء مطابق روش استاندارد (STANAG4556) اندازه‌گیری گردید. از دستگاه فراصوت Elma مدل T790/H و آون خلاء Heraeus مدل KT500EX نیز برای همگن‌سازی و خشک کردن استفاده گردید. طراحی آزمایش و تحلیل داده‌های آنالیز واریانس توسط نرم افزار Minitab-۱۷ انجام شد.

روش پوشش‌دهی

داخل یک بشر ۲۰ میلی لیتری، استان با درصد وزنی مشخص مطابق جدول (۱) در ۱۰ میلی لیتر دی‌کلرو اتان با دمای 40°C حل و پس از اینکه محلول به دمای محیط رسید، ماده پتن به محلول اضافه گردید. محلول پس از ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی همزده، سپس فیلتر شده و در آون خلاء با دمای 60°C به مدت ۶ ساعت خشک گردید. پتن اصلاح سطح شده و NLR در دو بشر مجزا در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه توسط دستگاه فراصوت با توان ۱۰۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه پخش شدند. سپس سوسپانسیون حاوی NLR به سوسپانسیون پتن اصلاح شده اضافه و جهت پوشش دهی NLR بر روی سطح پتن تحت امواج فراصوت (با توان ۲۵۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه) در دمای حمام مشخص قرار گرفت. پس از سرد شدن، سوسپانسیون فیلتر شده، در آون خلاء با دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و میزان انعکاس آن اندازه‌گیری گردید. از روش طراحی آماری تاگوچی ماتریکس متعامد^۶ با تعداد ۹ آزمایش مطابق جدول (۱) استفاده گردید. طراحی آزمایش توسط نرم‌افزار Minitab ۱۷ با تغییر چهار عامل ۱- درصد وزنی NLR، ۲- درصد وزنی اصلاح کننده سطح، ۳- سرعت هم‌زدن محلول و ۴- دمای حمام فراصوت در سه سطح انجام گرفت و از برهمکنش بین عوامل صرف‌نظر شد.

تاگوچی^۱ است. در روش اول برای هر آزمایش فقط یکی از عوامل مؤثر در نتایج تغییر و اثر آن بر نتایج مشخص می‌گردد. این مرحله آنقدر تکرار می‌شود تا سرانجام شرایط بهینه برای بهترین جواب مشخص گردد. مزیت استفاده از روش تاگوچی، کاهش تعداد آزمایش‌های لازم برای دستیابی به شرایط بهینه و در نتیجه کاهش زمان و هزینه‌های مورد نیاز است [۲۰-۲۲].

در این تحقیق به منظور مطالعه خواص نوری، نانورنگدانه لیتول روبین انتخاب شد و توسط روش فراصوت بر روی سطح پنتااریتریتول تترانیترات پوشش داده شد. از روش طراحی آماری تاگوچی جهت دستیابی به کم‌ترین انعکاس نوری استفاده گردید. در این راستا تاثیر عوامل مختلف (۱- درصد وزنی نانورنگدانه، ۲- درصد وزنی اصلاح‌کننده سطح، ۳- سرعت هم‌زدن محلول ۴- دمای حمام فراصوت) در سنتز نانوکامپوزیت ارزیابی شد.

مواد و روش‌ها

پنتااریتریتول تترانیترات (پتن) مورد استفاده در این تحقیق از صنعت داخل کشور تهیه گردید. نانورنگدانه لیتول روبین بی قرمز ۱:۵۷ (NLR) به شکل پودر با فرمول‌بندی $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CaN}_2\text{O}_6\text{S}$ از شرکت Mainchem، استان ۲۵۷۰۳ با فرمول‌بندی $[\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2]_m[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4]_n$ از شرکت Lubrizol، ۱ و ۲ دی‌کلرو اتان از شرکت Kermeil خریداری شدند. در تمام آزمایشات از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

تجهیزات

بررسی طیفی مادون قرمز در محدوده طیفی 4000 cm^{-1} -۴۰۰ توسط دستگاه FT-IR مدل Nicolet ۸۰۰ انجام شد. ریخت‌شناسی نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) TSCAN مدل Mira تعیین گردید. بررسی تجزیه حرارتی، توسط دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) Netzsch-DSC14^۵ بانرخ دمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محیط اتمسفر نیتروژن (از دمای ۲۵ تا 300°C درجه

^۱-Taguchi statistical method

^۲-Lithol Rubine B Red 57:1

^۳-Estane 5703

^۴-Scanning electron microscope

^۵-Differential Scanning Calorimetry

^۶ -Orthogonal Matrix

جدول ۱- ترتیب طراحی آزمایش تاگوجی به روش ماتریکس متعامد (L₉)

شماره آزمایش (نمونه)	غلظت استان (% W)	غلظت NLR (% W)	سرعت همزدن (rpm)	دمای حمام فراصوت (°C)
۱	۱	۳	۲۰۰	۲۵
۲	۱	۵	۴۰۰	۵۰
۳	۱	۷	۶۰۰	۷۵
۴	۳	۳	۴۰۰	۷۵
۵	۳	۵	۶۰۰	۲۵
۶	۳	۷	۲۰۰	۵۰
۷	۵	۳	۶۰۰	۵۰
۸	۵	۵	۲۰۰	۷۵
۹	۵	۷	۴۰۰	۲۵

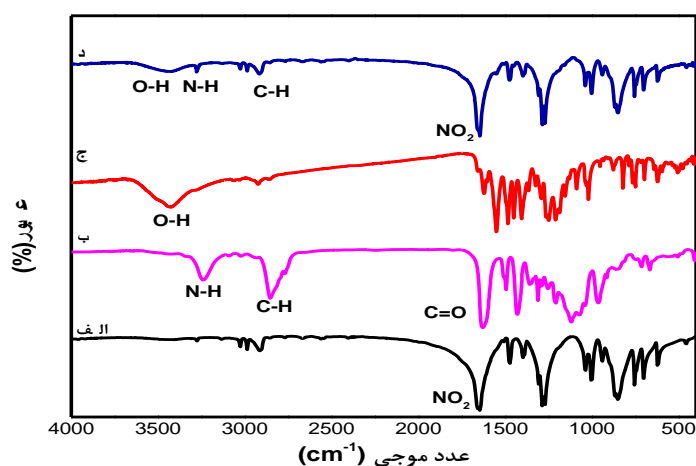
نتایج و بحث

طیف‌سنجی مادون قرمز

۲۷۱۷-۲۸۹۰ نیز مشاهده می‌شوند. همچنین پیک قوی در عدد موجی 1632 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O است. در طیف NLR (۱-ج) یک پیک جذبی پهن و قوی در ناحیه $3168-3658 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل فنولی است.

طیف (۱-د) مربوط به ساختار نانوکامپوزیت می‌باشد. در این طیف، ظهور پیک‌های ارتعاشی در ناحیه 3459 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی N-H گروه آمیدی از استان می‌باشد. همچنین پیک پهن ظاهر شده در ناحیه $3168-3658 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل در NLR است. بنابراین ظهور پیک‌های ارتعاشی مربوط به استان و NLR در نانوکامپوزیت سنتز شده، نشان‌دهنده حضور این ترکیبات بر روی سطح پتن می‌باشد.

شکل (۱) طیف‌های مادون قرمز مربوط به پتن خالص، استان، NLR و نانوکامپوزیت سنتزی را نشان می‌دهد. در طیف پتن خالص (۱-الف)، پیک در ناحیه $3000-2913 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن CH_2 دیده می‌شود و پیک ظاهر شده در ناحیه 1646 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن گروه NO_2 بوده که ارتعاش کششی متقارن آن در ناحیه $1269-1328 \text{ cm}^{-1}$ به وضوح قابل مشاهده است. همچنین ارتعاش کششی CO در ناحیه $1036-1000 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاش کششی NO در 851 cm^{-1} نیز دیده می‌شوند. طیف استان (۱-ب) دارای یک پیک جذبی تیز در محدوده طیفی $3130-3341 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد که مربوط به پیوند کششی N-H آمیدی نوع دوم است. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن CH_2 در محدوده cm^{-1}



شکل ۱- طیف‌های FT-IR مربوط به (الف) پتن خالص، (ب) استان، (ج) NLR و (د) نانوکامپوزیت سنتزی

مطالعات تجزیه سطح

جهت بررسی ریخت‌شناسی مواد اولیه و محصول بدست آمده از سنتز، از روش FESEM در مطالعه سطح نمونه‌ها استفاده گردید. شکل (۲) تصاویر FESEM مربوط به نمونه پتن خالص، پتن اصلاح شده با استان، NLR و نمونه نانوکامپوزیت می‌باشد.

شکل (۲-الف) تصویر FESEM مربوط به پتن خالص می‌باشد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، بلورهای تتراگونال پیچیده آن دارای سطوحی نسبتاً صاف با لبه‌های تیز می‌باشد. شکل (۲-ب) تصویر FESEM مربوط به پتن اصلاح شده با استان می‌باشد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پلیمر استان سطح بلورهای پتن را پوشانده است و تیزی لبه‌های موجود در بلورهای خالص در نمونه اصلاح شده کم‌تر شده است. استان کوپلیمری از پلی‌اورتان و پلی‌استر و قسمت پلی‌اورتانی این پلیمر دارای گروه‌های آمیدی است. به نظر می‌رسد، برهمکنش بین این گروه‌های آمیدی با گروه‌های نیترو موجود بر روی ساختار پتن، موجب ایجاد پیوند هیدروژنی بین هیدروژن گروه آمید و اکسیژن گروه نیترو شده و موجب پوشش‌دهی استان بر روی سطح پتن می‌شود. در شکل مشهود است که استان روی سطح پتن را به صورت کامل پوشش داده است و ذراتی از آن نیز در سطح وجود دارد.

شکل (۲-ج) تصویر FESEM از NLR خالص می‌باشد و با استفاده از نرم‌افزار ImageJ مشخص گردید که اندازه نانوذرات در محدوده ۲۰-۴۰ nm قرار دارد. شکل (۲-د) پتن اصلاح شده با استان را با پوشش NLR نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، ذرات NLR سطح پتن اصلاح شده را پوشانده است. NLR دارای گروه‌های آمینی و هیدروکسیل می‌باشد و لذا برهمکنش بین این گروه‌ها با گروه‌های آمیدی و استری پلیمر استان موجب پوشش‌دهی NLR بر روی سطح پتن می‌گردد.

طیف‌سنجی انعکاس نوری

جهت بررسی میزان جذب نور توسط نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از آزمون طیف انعکاسی استفاده شد. طیف انعکاسی کامپوزیت‌ها در بازه طول موجی ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر با گام ۲ نانومتر، تهیه گردید. خواص نوری کامپوزیت‌ها به وسیله طیف‌سنج در حالت انعکاسی و در زاویه ۸ درجه انحراف نسبت به زاویه عمود اندازه‌گیری شدند. بدین منظور سطح دایره‌ای با قطر ۳۰ میلی‌متر مقابل منبع نوری دستگاه قرار گرفته و میزان انعکاس (درصد) اندازه‌گیری شد. جهت بررسی میزان جذب نور از رابطه کیوبلکا-مانک^۱ (معادله ۱) استفاده می‌شود. این معادله رابطه بین جذب، انتشار و میزان انعکاس را بیان می‌کند. طبق این رابطه با کاهش میزان انعکاس، میزان جذب افزایش می‌یابد.

^۱ - Kubelka-Munk

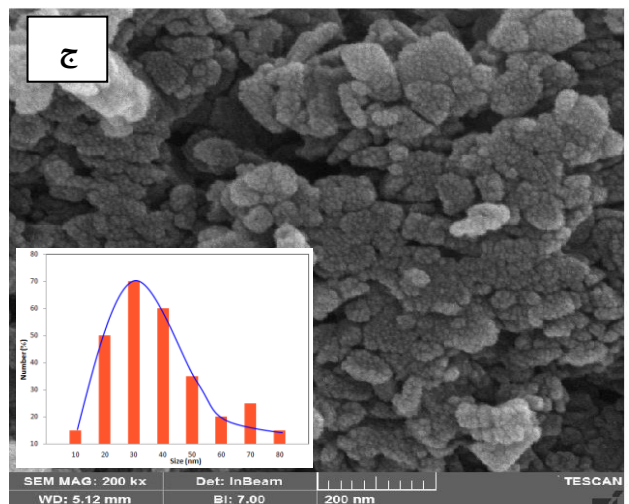
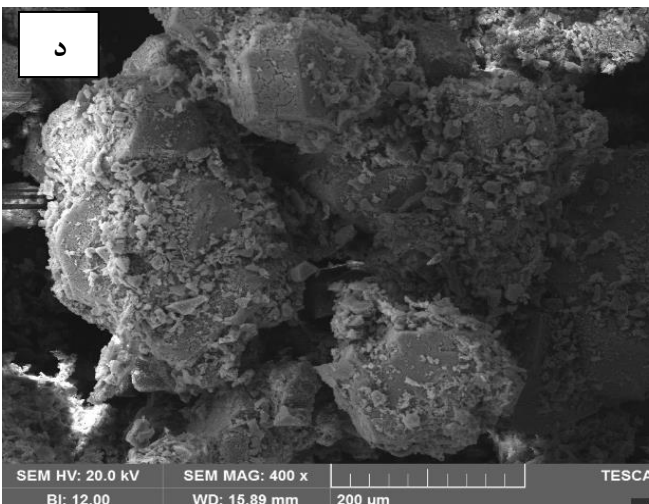
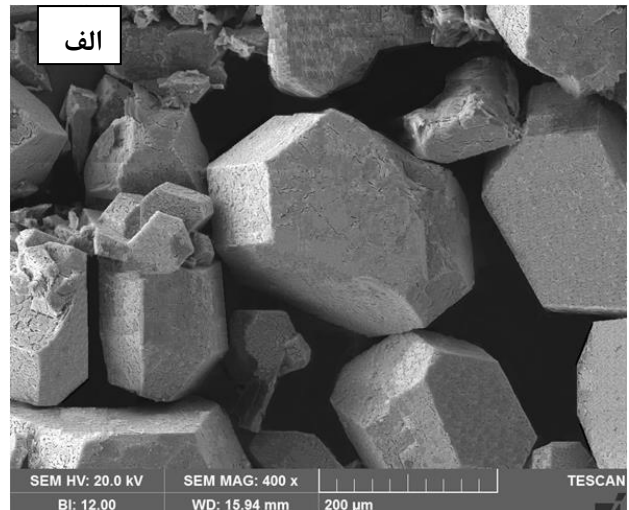
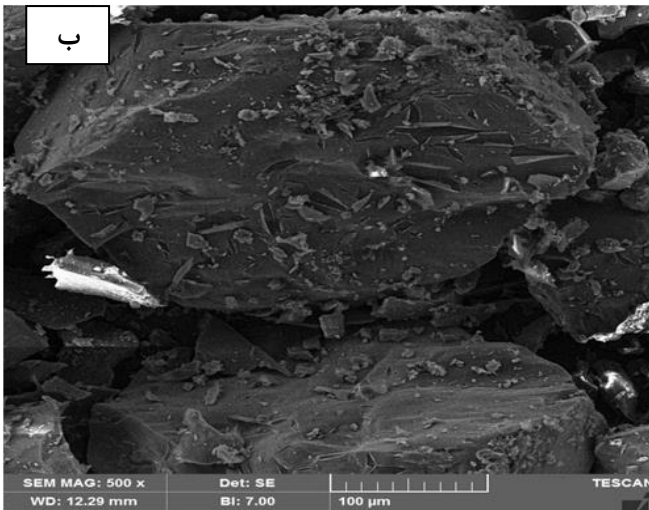
انعکاس به‌دست آمده مربوط به آزمایش شماره ۱ و بیش‌ترین میزان انعکاس مربوط به آزمایش شماره ۹ است. حال از آنجایی که حداکثر جذب نور و یا حداقل میزان انعکاس در نمونه پوشش‌دهی شده مد نظر است، میانگین اثر هر فاکتور در هر سطح با استفاده از نرم‌افزار Minitab محاسبه شد. نتایج میانگین اثر هر فاکتور در هر سطح بر مقدار انعکاس مربوطه در شکل ۴ (الف-د) آورده شده است. با توجه به نتایج، شرایط بهینه آزمایش برای غلظت استان در سطح ۳ (۵٪)، غلظت NLR در سطح ۳ (۰.۷٪)، سرعت همزن در سطح ۲ (۴۰۰ rpm) و دمای حمام فراصوت در سطح ۲ (۵۰°C) می‌باشد.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{(معادله ۱)}$$

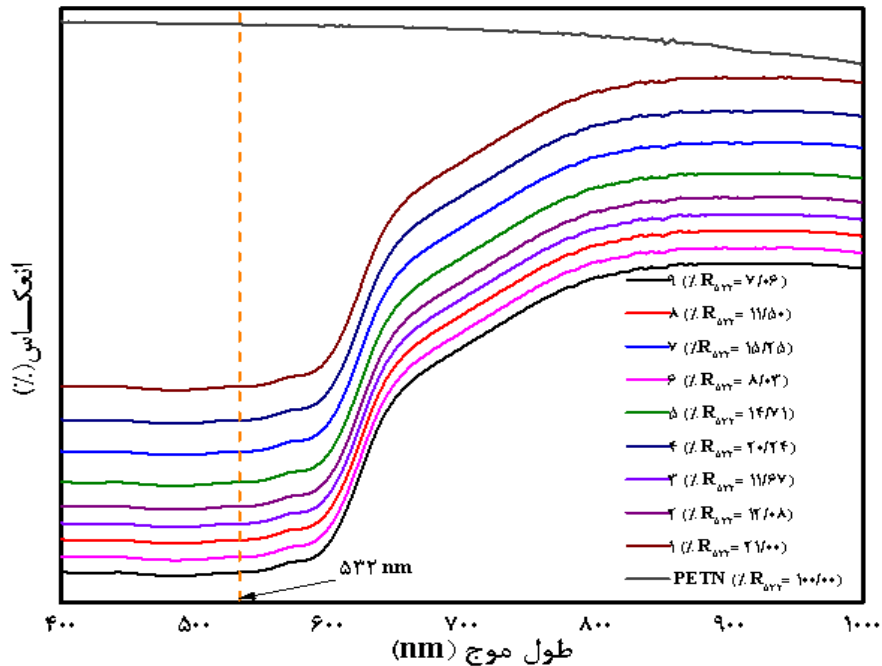
در این معادله K ضریب جذب، S ضریب انتشار و R مقدار انعکاس می‌باشد.

مطابق با شرایط ذکر شده در جدول (۱) آزمون‌ها انجام شد و طیف انعکاسی نمونه‌ها در شکل (۳) آورده شده است. میزان انعکاس نمونه‌های تهیه شده در طول موج ۵۳۲ نانومتر اندازه‌گیری و نتایج بدست آمده در جدول (۲) آورده شده است.

نتایج آمده در جدول (۲) نشان می‌دهد، کم‌ترین مقدار



شکل ۲- الف: تصاویر FESEM: الف) پتن خالص، ب) پتن اصلاح سطح شده با استان، ج) NLR و د) نانوکامپوزیت پوشش یافته



شکل ۳- طیف‌های انعکاسی نانوکامپوزیت‌های پتن-استان-NLR

جدول ۲- نتایج حاصل از آزمایش انعکاس نمونه‌های نانوکامپوزیت پتن-استان-NLR

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	پتن
مقدار انعکاس (%) در طول موج ۵۳۲ nm	۲۱/۰۰	۱۲/۰۸	۱۱/۶۷	۲۰/۲۴	۱۴/۷۱	۸/۰۳	۱۵/۲۵	۱۱/۵۰	۷/۰۶	۱۰۰/۰۰

روی سطح پتن می‌شود و در نهایت، موجب پوشش‌دهی بیش‌تر NLR بر روی پتن-استان شده و کاهش میزان انعکاس می‌شود.

در شکل (۴-ج) دیده می‌شود، سرعت همزدن در هر سه سطح تاثیر زیادی بر میزان انعکاس نانوکامپوزیت‌های سنتزی نداشته است. با اینحال بیش‌ترین میزان تاثیر در سرعت همزدن ۴۰۰rpm دیده می‌شود. افزایش دور همزدن با همگن کردن مخلوط و جلوگیری از تجمع ذرات فرصت بیشتری جهت برهمکنش گروه‌های آمیدی استان با گروه‌های نیترو در پتن ایجاد کرده و در نهایت، موجب پوشش‌دهی بهتر استان بر روی پتن می‌گردد. بنابراین مساحت سطحی بزرگ‌تر و بهتری برای جذب NLR فراهم شده که موجب کاهش میزان انعکاس می‌گردد.

طبق شکل (۴-الف)، افزایش درصد استان، موجب کاهش میزان انعکاس نانوکامپوزیت و به عبارت دیگر، موجب افزایش مقدار جذب در طول موج ۵۳۲nm شده است. این کاهش می‌تواند، ناشی از پوشش‌دهی کامل‌تر توسط استان باشد که به دلیل ایجاد بستر گسترده‌تری برای NLR سبب گردیده که نانورنگدانه با برهمکنش بهتر بر روی پتن اصلاح شده قرار بگیرد و سطح بیش‌تر و جامع‌تری از آن را پوشش دهد.

شکل (۴-ب) نشان می‌دهد که افزایش غلظت NLR نیز موجب کاهش میزان انعکاس و افزایش جذب می‌گردد. با افزایش مقدار NLR تا ۷ درصد وزنی پوشش کامل‌تری بر روی سطح پتن اصلاح شده ایجاد می‌شود و میزان جذب نور در این نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. افزایش غلظت NLR، موجب افزایش برهمکنش‌های گروه‌های هیدروکسیل و آمینی NLR با گروه‌های آمیدی استان پوشش داده شده بر

اطمینان ۹۰٪ انجام شده، مقدار این انعکاس با توجه به درصد خطای مورد نظر بایستی در محدوده اطمینان پاسخ قرار گیرد. حدود اطمینان پاسخ در شرایط بهینه آزمون برابر $1/67 \pm$ درصد بدست آمد. بنابراین مقدار انعکاس نانوکامپوزیت بهینه با مقدار انعکاس پیش‌بینی شده حاصل از روش تاگوچی مطابقت دارد.

تجزیه حرارتی

مطالعه رفتار حرارتی و مکانیسم تجزیه گرمایی مواد پر انرژی به عنوان یک پارامتر مهم در فرآیند تولید، انبارداری، انتقال و عملکردی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. حال بررسی رفتار حرارتی ترکیبات پرانرژی پوشش‌دهی شده نیز ضروری است تا پایداری، میزان حساسیت و محتوای انرژی این کامپوزیت‌ها در دماهای مختلف ارزیابی گردد [۲۳، ۲۴]. بنابراین پایداری گرمایی نانوکامپوزیت سنتزی با استفاده از تکنیک کالریمتری تفاضلی روبشی (DSC) بررسی گردید. گرمانگاشت‌های مربوط به پتن خالص، پتن اصلاح سطح شده با استان و نانوکامپوزیت بهینه در شکل (۵) آورده شده است. این گرمانگاشت تحت اتمسفر نیتروژن با سرعت افزایش دمای $5^\circ\text{C}/\text{min}$ در بوته آلومینیومی در بسته حاصل شده است.

مطابق شکل (۵) در گرمانگاشت هر سه نمونه دو پیک مشاهده می‌شود. یک پیک تیز گرماگیر در محدوده دمایی 141°C - 142°C و یک پیک پهن گرمازا در محدوده دمایی 195°C - 198°C که هر دو پیک مشابه با رفتار حرارتی پتن خالص است [۲۵-۲۶]. این عدم جابجایی در نقاط ذوب و تجزیه نشان‌دهنده سازگاری استان و NLR با پتن می‌باشد [۹، ۲۷]. نتایج عددی حاصل از گرمانگاشت‌های DSC در جدول (۴) آورده شده است.

مطابق شکل (۴-۵) کامپوزیت‌هایی که در حمام فراصوت با دمای 50°C تهیه شدند کم‌ترین میزان انعکاس را نشان می‌دهند. با افزایش دمای حمام فراصوت از 25°C تا 50°C میزان انعکاس کاهش یافته که نشان‌دهنده افزایش برهمکنش گروه‌های عاملی استان با NLR و افزایش پوشش‌دهی NLR بر روی سطح کامپوزیت می‌باشد. افزایش بیش‌تر دما، موجب کاهش کیفیت پوشش‌دهی و کاهش میزان انعکاس می‌گردد. کنترل پیوسته دمای حمام فراصوت، یکی از الزامات فرآیند پوشش‌دهی ترکیبات به روش فراصوت محسوب می‌شود.

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل داده‌ای واریانس (ANOVA) با یک بار ادغام^۱ در جدول (۳) ارائه شده است. در این جدول درجه آزادی^۲، مجموع مربعات^۳، واریانس، نسبت F^4 (با سطح اطمینان ۹۰٪)، جمع خالص اثر^۵ و درصد مشارکت هر عامل مشخص شده است. در واقع با توجه به درصد مشارکت هر عامل بر روی جواب آزمایش می‌توان اهمیت نسبی هر عامل و تاثیر آن را در نتایج مشخص نمود [۱۹]. با توجه به محاسبات عددی از نسبت F ، مقادیر بدست آمده برای عامل سرعت چرخش در سطح اطمینان ۹۰٪ کم‌تر از مقدار F بحرانی خود شده و لذا این عامل در خطای کل ادغام گردید. با توجه به جدول می‌توان دریافت که عوامل غلظت NLR با درصد مشارکت $79/66$ موثرترین عامل، غلظت استان با درصد مشارکت $11/84$ عامل دوم و دمای حمام فراصوت با درصد مشارکت $6/68$ سومین عامل موثر در کاهش میزان انعکاس نانوکامپوزیت می‌باشند؛ اما سرعت همزدن تاثیری بر مقدار بهینه نداشته است.

شرایط بهینه برای دستیابی به کم‌ترین مقدار انعکاس با توجه به جدول (۳) با هیچ کدام از آزمایشات طراحی تاگوچی مطابقت ندارد. بنابراین نمونه‌ای با شرایط بهینه ساخته شد. با توجه به طیف مربوطه مقدار انعکاس (٪) برای این نانوکامپوزیت برابر $5/90$ درصد حاصل گردید. نتیجه حاصل از پیش‌بینی نرم‌افزار (روش تاگوچی) برای شرایط بهینه، انعکاس برابر $4/97$ ٪ می‌باشد؛ چون طراحی با سطح

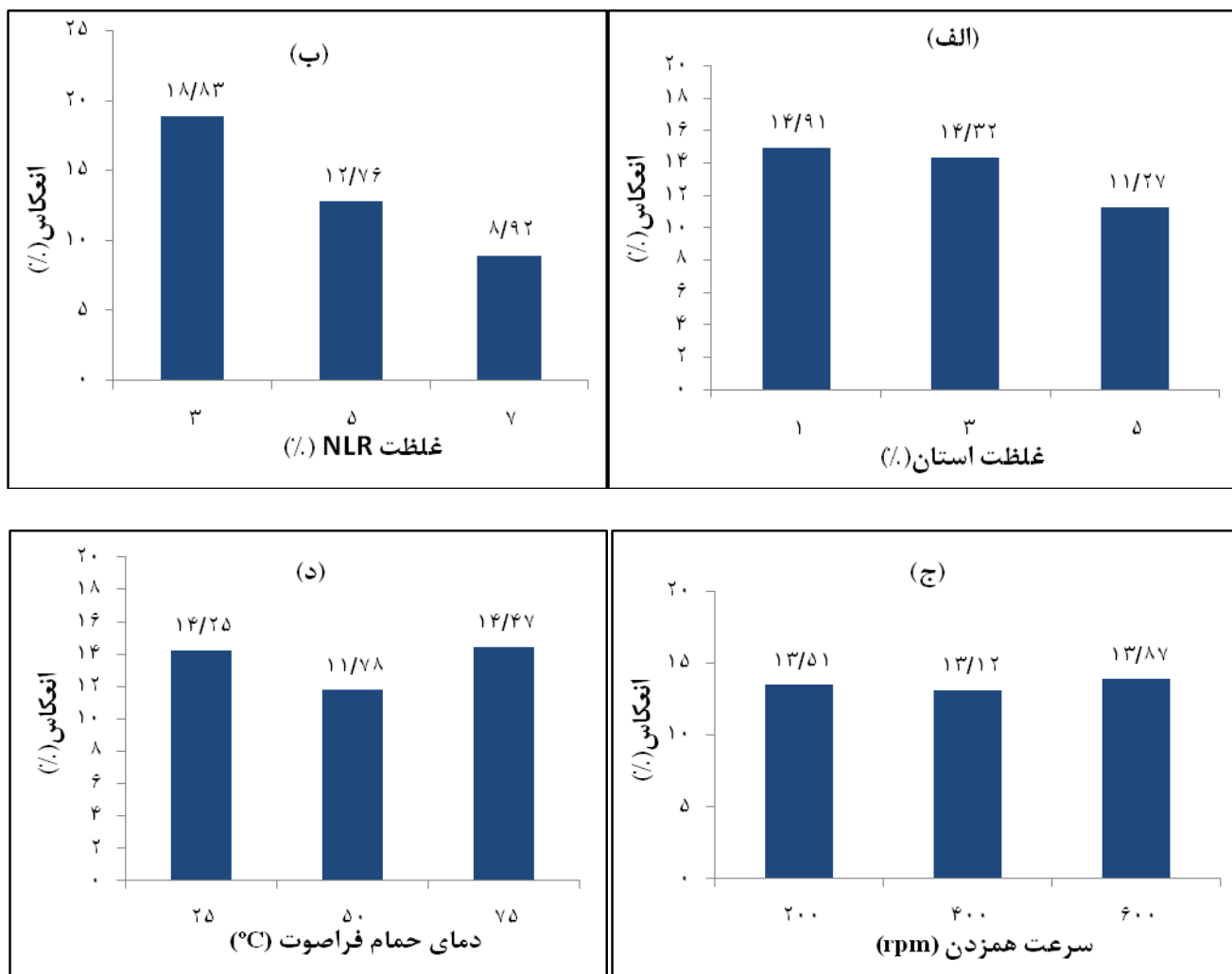
^۱-Pooled

^۲-Degree of freedom (DOF)

^۳-Sum of squares (S)

^۴-F-Ratio (F)

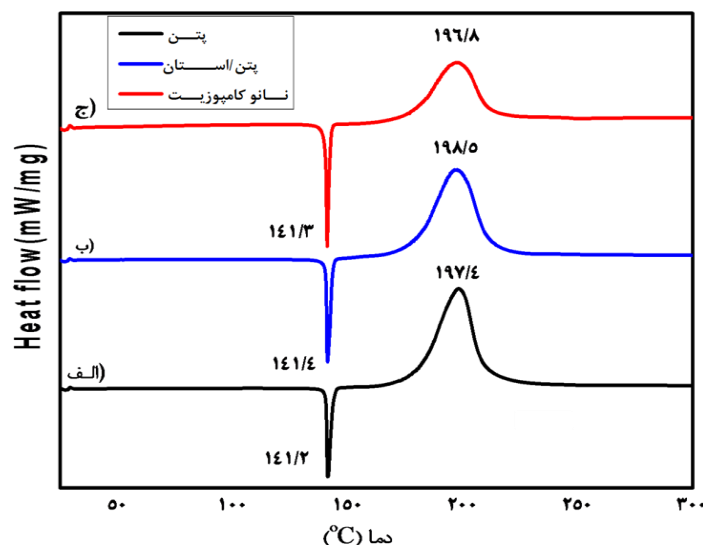
^۵-Pure sum (S')



شکل ۴- اثر فاکتورهای غلظت استان (الف)، غلظت NLR (ب)، سرعت همزدن (ج) و دمای حمام فراصوت (د) بر مقدار انعکاس (%) نانوکامپوزیت پتن-استان-NLR

جدول ۳- داده‌های تحلیل واریانس برای مقدار انعکاس (%) نانوکامپوزیت‌های پتن-استان-NLR.

Pooled				V	S	DOF	فاکتورها
P' (%)	F'	S'	DOF				
۱۱/۸۴	۲۷/۲۴۱	۲۲/۱۴۶	۲	۱۱/۴۹۴	۲۲/۹۸۹	۲	غلظت استان (وزنی)
۷۹/۶۶	۱۷۷/۴۷۰	۱۴۸/۹۴۰	۲	۷۴/۸۹۲	۱۴۹/۷۸۴	۲	
-	-	-	-	۰/۴۲۳	۰/۸۴۴	۲	سرعت همزدن (rpm)
۶/۶۸	۱۵/۸۱۱	۱۲/۵۰۲	۲	۶/۶۷۳	۱۳/۳۴۷	۲	دمای حمام فراصوت (°C)
۱/۸۲	-	۰/۸۴۴	۲	-	-	۰	خطا



شکل ۵- گرمانگاشت‌های کالریمتری تفاضلی روبشی الف) پتن خالص، ب) پتن-استان و ج) نانوکامپوزیت پتن-استان-NLR

جدول ۴- داده‌های حاصل از گرمانگاشت‌های DSC

پیک گرمازا ΔH_2 (J/g)	پیک گرماگیر ΔH_1 (J/g)	نمونه
۱۲۵۱	-۱۳۱/۷	پتن خالص
۱۰۹۶	-۱۴۳/۸	پتن-استان
۱۰۸۴	-۲۱۰/۱	نانوکامپوزیت (پتن-استان-NLR)

پایداری در خلاء می‌باشد. در این روش حجم گاز آزاد شده از نمونه در شرایط دمایی مشخص و زمان معلوم اندازه‌گیری و با عدد استاندارد مقایسه می‌گردد. مطابق با روش استاندارد دمای لازم برای پتن خالص ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ ساعت می‌باشد. در این صورت اگر نتیجه عددی نمونه‌های آزمایشی کم‌تر از عدد استاندارد باشد، آن ترکیب پایدار و با ماده پرانرژی سازگار است. نتایج مربوط به آزمون پایداری در خلاء برای نمونه‌های تهیه شده در جدول (۵) آورده شده است. با توجه به جدول، حجم گازهای متصاعد شده حاصل از نمونه‌های پتن، پتن-استان و نانوکامپوزیت (پتن-استان-NLR) کم‌تر از عدد استاندارد بوده و لذا اجزاء متشکله این نمونه‌ها شامل پتن، استان و NLR از لحاظ ایمنی مناسب و با یگدیگر سازگاری شیمیایی دارند.

با توجه به جدول (۴)، در محتوای انرژی پیک‌های گرماگیر اختلاف‌هایی وجود دارد. افزایش سطح پیک نقاط ذوب پتن-استان و نانوکامپوزیت نسبت به پتن خالص مربوط به افزایش انرژی مورد نیاز برای ذوب این نمونه‌ها نسبت به پتن خالص می‌باشد؛ زیرا پوشش‌دهی کریستال‌های پتن با استان و NLR موجب افزایش گرمای لازم برای غلبه بر انرژی شبکه آن می‌گردد. همچنین مشاهده می‌شود که آنتالپی پیک‌های گرمازا با افزایش استان و NLR کاهش یافته که این اثر با توجه به رقیق شدن پتن در نمونه‌های پتن-استان و نانوکامپوزیت نسبت به پتن خالص منجر به کاهش محتوای انرژی اولیه گردیده است.

آزمون پایداری در خلاء

یکی از روش‌های کمی ایمنی مواد پرانرژی و سازگاری اجزاء متشکله در یک ترکیب با یگدیگر، روش اندازه‌گیری

جدول ۵- نتایج حاصل از آزمون پایداری در خلاء.

حجم گاز آزاد شده (استاندارد mLg^{-1})	حجم گاز آزاد شده (mLg^{-1})	نمونه
۲	۰/۱۸	پتن خالص
۲	۰/۲۵	پتن-استان
۲	۰/۳۲	نانوکامپوزیت (پتن-استان-NLR)

نتیجه گیری

انعکاس نور در طول موج ۵۳۲ nm استفاده شد. در این راستا اثر چهار عامل غلظت استان، غلظت نانورنگدانه، سرعت همزدن و دمای حمام فراصوت در سه سطح انتخاب و شرایط بهینه بدست آمد. بر حسب روش تاگوچی شرایط بهینه برای دستیابی به حداقل میزان انعکاس نور شامل ۵٪ وزنی استان، ۷٪ درصد وزنی نانورنگدانه، سرعت هم زدن ۴۰۰ rpm و دمای حمام فراصوت ۵۰°C بدست آمد. نتایج تحلیل واریانس حاکی از غلظت نانورنگدانه با بالاترین اثر (۷۹/۳۶ درصد) در پوشش دهی ذرات پتن می باشد. در ادامه رفتار حرارتی و پایداری در خلاء نانوکامپوزیت بهینه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج عدم تغییر در دمای ذوب و تجزیه نانوکامپوزیت نسبت به پتن خالص، بیانگر سازگاری استان و نانورنگدانه با ترکیب پتن بوده است.

یکی از راه های ایجاد خواص ویژه در مواد پودری، پوشش دهی می باشد. بسته به فرآیند روش پوشش دهی، نوع ماده پوشش شونده و همچنین نسبت مقداری عامل پوشش دهنده می توان خواص متفاوتی را در مواد و همچنین ترکیبات پرانرژی ایجاد نمود. این خواص توسط آزمون های مختلف قابل مطالعه و بررسی است. در این تحقیق به منظور پوشش دهی ماده پرانرژی پتن از ترکیب استان و نانورنگدانه لیتول روبین استفاده گردید. این کار با استفاده از روش فراصوت انجام گرفت و سپس خواص نوری، رفتار حرارتی و پایداری گرمایی نانوکامپوزیت پتن-استان-لیتول روبین مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. پس از اثبات پوشش دهی و سنتز نانوکامپوزیت توسط تکنیک های مختلف تجزیه ای به منظور بهینه سازی از روش طراحی آماری تاگوچی برای بررسی میزان

References:

- 1- R. Sanghavi, S. Sundaram, M. Kulkarni, S. Asthana, B. Bohra, "Studies on ignition of TPE based RDX propellants by laser impulse", 2005.
- 2- A. Atwood, K. Ford, D. Bui, P. Curran, T. Lyle, "Radiant ignition studies of ammonium perchlorate based propellants", Progress in Propulsion Physics, Vol. 1, pp. 121-140, 2009.
- 3- R. Akhmetshin, A. Razin, V. Ovchinnikov, A. Skripin, V. Tsipilev, V. Oleshko, V. Zarko, A. Yakovlev, Effect of laser radiation wavelength on explosives initiation thresholds, in: Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 2014, pp. 012015.
- 4- D.N. Herreros, X. Fang, "Laser ignition of elastomer-modified cast double-base (EMCDB) propellant using a diode laser", Optics & Laser Technology, Vol. 89, pp. 21-26, 2017.
- 5- H.M. Wang, X. Chen, C. Zhao, NEPE propellant ignition and combustion under laser irradiation, in: Advanced Materials Research, Trans Tech Publ, 2014, pp. 10-14.

- 6- N. S. Jang, S. H. Ha, K. H. Kim, M.H. Cho, S.H. Kim, J.-M. Kim, "Low-power focused-laser-assisted remote ignition of nanoenergetic materials and application to a disposable membrane actuator", *Combustion and Flame*, Vol. 182, pp. 58-63, 2017.
- 7- X. Fang, W.G. McLuckie, "Laser ignitability of insensitive secondary explosive 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7)", *Journal of hazardous materials*, Vol. 285, pp. 375-382, 2015.
- 8- I. Assovskiy, G. Melik-Gaikazov, G. Kuznetsov, Direct laser initiation of open secondary explosives, in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2015, pp. 012014.
- 9- X. Fang, M. Sharma, C. Stennett, P.P. Gill, "Optical sensitisation of energetic crystals with gold nanoparticles for laser ignition", *Combustion and Flame*, Vol. 183, pp. 15-21, 2017.
- 10- H. Oestmark, N. Roman, "Laser ignition of pyrotechnic mixtures: Ignition mechanisms", *Journal of applied physics*, Vol. 73, pp. 1993-2003, 1993.
- 11- W. Hawthorne, D. Weddell, H. Hottel, "Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena", The Williams and Wilkins Co., Baltimore, Maryland, Vol., pp. 266-288, 1949.
- 12- E.D. Aluker, A.G. Krechetov, A.Y. Mitrofanov, A.S. Zverev, M.M. Kuklja, "Understanding limits of the thermal mechanism of laser initiation of energetic materials", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, pp. 24482-24486, 2012.
- 13- M.A. Ilyushin, I.V. Tselinskiy, A.V. Smirnov, I.V. Shugalei, "Physicochemical properties and laser initiation of a copper perchlorate complex with 3 (5)-hydrazino-4-amino-1, 2, 4-triazole (HATr) as a ligand", *Central European Journal of Energetic Materials*, Vol. 9, pp. 3-16, 2012.
- 14- B. Aduiev, D. Nurmukhametov, "The influence of added aluminum nanoparticles on the sensitivity of pentaerythritol tetranitrate to laser irradiation", *Russian Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 5, pp. 290, 2011.
- 15- I.Y. Zykov, "The critical initiation energy density of PETN with aluminum nanoparticle additives", *Modern fundamental and applied researches*, Vol. 1, pp. 79-84, 2013.
- 16- X. Fang, S.R. Ahmad, "Laser ignition of an optically sensitised secondary explosive by a diode laser", *Central European Journal of Energetic Materials*, Vol. 13, pp., 2016.
- 17- J.H. Kim, M.H. Cho, K.J. Kim, S.H. Kim, "Laser ignition and controlled explosion of nanoenergetic materials: The role of multi-walled carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 118, pp. 268-277, 2017.
- 18- J.H. Kim, J.Y. Ahn, H.S. Park, S.H. Kim, "Optical ignition of nanoenergetic materials: The role of single-walled carbon nanotubes as potential optical igniters", *Combustion and Flame*, Vol. 160, pp. 830-834, 2013.
- 19- B. Huang, X. Hao, H. Zhang, Z. Yang, Z. Ma, H. Li, F. Nie, H. Huang, "Ultrasonic approach to the synthesis of HMX@TATB core-shell microparticles with improved mechanical sensitivity", *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. 21, pp. 1349-1357, 2014.

- ۲۰- ج. وحدتی خاکی، خ. یوسفی و م. زبرجد، " بهینه سازی شرایط آزمایش با روش آماری تاگوچی برای ساخت نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت به روش سل-ژل، " نشریه مواد نوین، دوره ۴ شماره ۱۵، ص ۱-۱۰، اردیبهشت ۱۳۹۳.
- ۲۱- ر. معمازاده، س. جوادپور و ف. پناهی، " بهینه سازی عوامل موثر بر اندازه نانو ذرات اکسید قلع به روش تاگوچی، " نشریه مواد نوین، دوره ۳ شماره ۷، ص ۱۱-۲۰، اسفند ۱۳۹۱.
- ۲۲- س. پایدار، م. شریعت و س. جوادپور، " بهینه سازی پارامترهای فریند ریخته گری نواری زیرکونیا تثبیت شده با ایتریا به وسیله طراحی تاگوچی به عنوان الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد، " نشریه مواد نوین، دوره ۷ شماره ۴، ص ۴۷-۵۶، اسفند ۱۳۹۶.
- 23- A. K. Nandi, M. Ghosh, V.B. Sutar, R.K. Pandey, "Surface coating of cyclo tetramethylene tetranitramine (HMX) crystals with the insensitive high explosive 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB)", Central European Journal of Energetic Materials, Vol. 9, pp. 119-130, 2012.
- 24- J. S. Lee, C. K. Hsu, C. L. Chang, "A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX", *Thermochimica Acta*, Vol. 392, pp. 173-176, 2002.
- 25- H.R. Pouretedal, S. Damiri, M. Ravanbod, M. Haghdoost, S. Masoudi, "The kinetic of thermal decomposition of PETN, Pentastite and Pentolite by TG/DTA non-isothermal methods", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 129, pp. 521-529, 2017.
- 26- M. Künzel, Q.-L. Yan, J. Šelešovský, S. Zeman, R. Matyáš, "Thermal behavior and decomposition kinetics of ETN and its mixtures with PETN and RDX", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 115, pp. 289-299, 2014.
- 27- C. Niu, B. Jin, R. Peng, Y. Shang, Q. Liu, "Preparation and characterization of insensitive HMX/rGO/G composites via in situ reduction of graphene oxide", *RSC Advances*, Vol. 7, pp. 32275-32281, 2017.

