

پوشش دهی ذرات HMX توسط ترپلیمر استایرن/بوتیل اکریلات /اکریلیک اسید و بررسی تأثیر آن بر خواص فیزیکی - مکانیکی کامپوزیت های ذره ای HMX/HTPB

ایرج امیری امرایی^۱، مجید مهربان سنگ آتش^۲، یداله بیات^۳

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۷/۱۱/۱۳، تاریخ پذیرش: ۸۸/۴/۲۳)

چکیده

در این تحقیق ترپلیمر استایرن/بوتیل اکریلات/اکریلیک اسید به روش پلیمریزاسیون امولسیون سنتز گردید. با کنترل پارامترهای موثر مانند ترکیب درصد منومرها و عامل انتقال به زنجیر، ترپلیمرهایی با دمای انتقال شیشه‌ای و وزن مولکولی متفاوت سنتز گردید. نتایج حاصل از آزمون اندازه‌گیری ذرات نشان داد که لاتکس سنتز شده با وزن مولکولی بالا از میانگین اندازه ذرات در محدوده ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر برخوردار بوده و برای لاتکس با وزن مولکولی پایین، محدوده اندازه ذرات ۱۵۰۰-۱۰۰۰ نانومتر می‌باشد. از لاتکس سنتز شده با وزن مولکولی نزدیک ۳۰۰۰۰۰ و دمای انتقال شیشه‌ای نزدیک ۳۷°C به منظور پوشش دهی ذرات HMX استفاده گردید. به کمک تکنیک SEM مورفولوژی سطح ذرات HMX پوشش داده شده با لاتکس‌های با وزن مولکولی تقریباً یکسان ولی دمای انتقال شیشه‌ای متفاوت مطالعه گردید. نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپی نشان داد که لاتکس با دمای انتقال شیشه‌ای پایین در مقایسه با لاتکس با دمای انتقال شیشه‌ای بالا سطح بیشتری از ذرات HMX را پوشش می‌دهد. اندازه‌گیری خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ساخته شده بر پایه HMX/HTPB به کمک آزمون کشش نشان داد که نمونه‌های ساخته شده با HMX پوشش داده شده با لاتکس دارای اندازه ذرات در محدوده ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر و دمای انتقال شیشه‌ای نزدیک ۳۷°C از خواص بالاتری در مقایسه با نمونه‌های بدون پوشش برخوردار هستند.

واژه‌های کلیدی: پوشش دهی، HMX، HTPB، پلیمریزاسیون امولسیون، مورفولوژی، کامپوزیت های ذره‌ای.

۱- مقدمه

تحقیقات انجام گرفته نشان دهنده آن است که با افزایش کسر وزنی یا حجمی فیلر پراکندگی آن در زمینه پلیمری کاهش یافته و در نتیجه چسبندگی فصل مشترک فیلر/ پلیمر را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱-۳]. لازم به ذکر است بسته به اندازه ذرات، نوع گروه‌های عاملی، انرژی سطحی و ترکیب درصد، خواص فیزیکی - مکانیکی و دینامیکی کامپوزیت

در کامپوزیت‌های ذره‌ای نقش بر همکنش‌های فصل مشترک بین فاز پیوسته و فاز متفرق خواص فیزیکی - مکانیکی کامپوزیت را متأثر می‌سازد. با افزایش کسر حجمی یا وزنی ذره در غیاب بر همکنش‌های فیزیکی و شیمیایی با زمینه پلیمری، خواص کامپوزیت به شدت کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از

* E-mail: Iraj_amiri@yahoo.com

۱- استادیار

۲- کارشناس ارشد

۳- استادیار

[۷-۸] و بوناز و همکاران [۹] نیز به منظور کاهش حساسیت و افزایش امنیت حمل و نقل، پوشش‌دهی ذرات HMX با رزین آمینی را مورد بررسی قرار دادند. رینگ بلوم نیز پوشش‌دهی ذرات HMX را توسط واکس پلی اتیلن گزارش نمود [۱۰]. جونز نیز پوشش‌دهی ذرات HMX و RDX را توسط واکس گزارش نموده است [۱۱]. به کمک فرآیند پوشش‌دهی مواد انفجاری مایع به پودر تبدیل شده تا ضمن کاهش خطرات انفجاری، موجب تسهیل حمل و نقل آنها گردد. از این دسته مواد می‌توان به دینامیت‌ها اشاره نمود. دینامیت‌ها به رطوبت بسیار حساس هستند و معمولاً پوشش‌دهی با استفاده از رزین‌های آمینی که ضد رطوبت هستند انجام می‌گیرد [۱۳-۱۱]. وگت نیز در سال ۱۹۹۴ پوشش‌دهی ذرات RDX را توسط لاتکس‌های پلی اتیلن، پلی یورتان و اکریلیک را گزارش نمود [۱۲].

در پیشران‌های سوخت جامد، ذرات بلوری HMX در یک بایندر پلیمری مانند HTPB^۱ پخش شده و تشکیل یک کامپوزیت ذره‌ای می‌دهند. در این نوع کامپوزیت‌ها، با توجه به سازگاری پایین ذرات HMX و بایندر HTPB، با افزایش درصد HMX، علاوه بر کاهش خواص فیزیکی - مکانیکی، به دلیل افزایش ویسکوزیته فرآیند پذیری آنها نیز مشکل می‌شود. اعمال یک پوشش مناسب در سطح ذرات HMX چسبندگی فصل مشترک HMX با HTPB را افزایش داده و ضمن افزایش ظرفیت پذیری جامد موجب بهبود خواص فیزیکی - مکانیکی و فرآیندی می‌گردد.

پوشش‌دهی ذرات پر انرژی با هدف بهبود کیفیت محصول و خواص نهائی انجام می‌گیرد. بهبود خواص مواردی مانند کاهش حساسیت در برابر اصطکاک، سازگاری با زمینه پلیمری و محافظت در برابر اثرات محیطی مانند رطوبت و نور خورشید شامل می‌شود [۱۳]. در فرآیند پوشش‌دهی، طیفی از پلیمرهای طبیعی و سنتزی استفاده می‌شود. در بین پلیمرهای طبیعی، پروتئین (ژلاتین و آلبومین) یا پلی ساکاریدها (دکستران، صمغ‌های گیاهی، مشتقات سلولز) کاربرد قابل توجهی دارند. در میان پلیمرهای سنتزی، به ندرت پلیمری را می‌توان یافت که در فرآیند پوشش‌دهی از آن استفاده نشود. ترکیبات پلی وینیل-کلراید، پلی الفین، پلی اکریل آمید، پلی سا یلوکسان، پلی سولفید، پلی کرنات، پلی یورتان، پلی استر، پلی آمید و پلی اوره، رزین‌های فنولیک، رزین‌های آمینی و تعداد زیادی کوپلیمر را می‌توان ذکر نمود. در زمینه پوشش‌دهی مواد پر انرژی مطالب زیادی گزارش شده است. فرآیند پوشش‌دهی بر روی آمونیوم دی نیتروآمید (ADN) با اتیل سلولز،

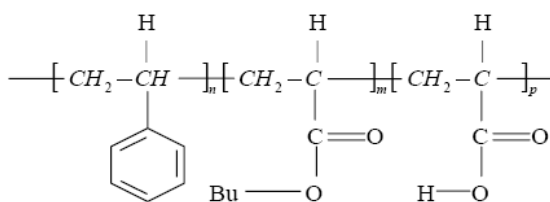
ساخته شده در حضور ذره افزایش یا کاهش می‌یابد. در همین راستا و به منظور افزایش چسبندگی فصل مشترک بین ذره با زمینه پلیمری سطح ذره اصلاح شیمیایی یا فیزیکی می‌گردد. در اصلاح شیمیایی، توسط عوامل پیوندی^۱ سطح ذره اصلاح می‌شود. در اصلاح فیزیکی سطح ذره علیرغم تمایل ترمودینامیکی توسط پلیمر یا پلیمرهای با گروه‌های عاملی مناسب پوشش‌دهی شده و در نتیجه سازگاری ذره با زمینه پلیمری افزایش می‌یابد. افزایش سازگاری بین ذره و زمینه پلیمری ضمن افزایش خواص فیزیکی - مکانیکی، امکان استفاده از درصد بیشتری از ذره را فراهم می‌سازد.

باگی و همکارانش تأثیر برهمکنش‌های فیلر/پلیمر بر خواص فیزیکی - مکانیکی کامپوزیت نایلون ۶،۶ / کاتولین را مورد مطالعه قرار دادند [۴]. نتایج تحقیقات آنها نشان داد در غیاب برهمکنش‌های فیزیکی و شیمیایی ذره با زمینه پلیمری انتقال تنش در فصل مشترک ذره/پلیمر به خوبی صورت نگرفته و در نتیجه خواصی مانند استحکام مکانیکی، درصد ازدیاد طول در نقطه شکست، و خواص ضربه‌ای به شدت کاهش می‌یابند. این محققین در تحقیقات خود نشان دادند که عامل اصلی در ضعف استحکام فصل مشترک تفاوت در کشش سطحی ذره و پلیمر می‌باشد و زمینه پلیمری نمی‌تواند سطح ذره را تر^۲ نماید [۴].

از طرف دیگر، برخی پلیمرها در ایجاد برهمکنش فیزیکی - شیمیایی فی مابین ذره و زمینه از جایگاه منحصر به فردی برخوردار هستند. تنوع در روش‌های پلیمریزاسیون، مونومرهای انتخاب شده با گروه‌های عاملی مورد نظر و سنتز پلیمرهای با وزن مولکولی و دمای انتقال شیشه‌ای قابل تنظیم موجب گردیده تا این مواد از طریق پوشش‌دهی سطح ذره کاربردهای گسترده‌ای در اصلاح و بهبود چسبندگی فصل مشترک ذره / پلیمر داشته باشند. این فرآیند در کامپوزیت‌های ذره‌ای به منظور بهبود پراکندگی ذرات در زمینه پلیمری و در نتیجه بهبود خواص از جمله کاهش سمیت، تسهیل فرآیند انتقال و نگهداری، به تاخیر انداختن آتش‌گیری، و همچنین افزایش استحکام مکانیکی کامپوزیت، صورت می‌گیرد [۵]. در پیشران‌های جامد که در آنها کسر وزنی و حجمی مواد انرژی‌زا در مقایسه با زمینه پلیمری بالا می‌باشد، فرآیند پوشش‌دهی ذرات از اهمیت بالایی برخوردار است. بلربای و همکارانش سازگاری ترکیبات مختلف مانند نیتروسولولوز، ترکیبات آمید، پلی متیل متاکریلات به عنوان عامل بهبود دهنده برهمکنش ذرات HMX^۳ و RDX^۴ را با بایندر پلیمری مورد مطالعه قرار دادند [۶]. دیتیش و همکارانش

5- Hydroxyl-terminated polybutadiene

1- Bonding agent
2- Wet
3- Cyclotrimethylene trinitramine
4- Cyclotetramethylene tetranitramine



شکل ۱- ساختار شیمیایی تریپلیمر استایرن / بوتیل اکریلات / اکریلیک اسید.

برای یک تریپلیمر دمای انتقال شیشه‌ای تئوری به صورت زیر محاسبه می‌گردد [۱۷].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_1}{T_{g1}} + \frac{X_2}{T_{g2}} + \frac{X_3}{T_{g3}} \quad (1)$$

در رابطه فوق X_1 ، X_2 ، X_3 ترکیب درصد وزنی منومرهای بکار رفته در تریپلیمر و T_{g1} ، T_{g2} و T_{g3} بترتیب دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای آنها می‌باشد. در این تحقیق از تریپلیمر استایرن / بوتیل اکریلات / اکریلیک اسید سنتز شده به روش پلیمریزاسیون امولسیون به منظور فرآیند پوشش‌دهی ذرات HMX استفاده گردید. با توجه به رابطه (۱) و تفاوت در دمای انتقال شیشه‌ای اجزاء تریپلیمر استایرن / بوتیل اکریلات / اکریلیک اسید، با تغییر ترکیب درصد سه جزء چهار نوع لاتکس مختلف طراحی و تهیه گردید.

۳- بخش تجربی

۳-۱- مواد و تجهیزات و روش‌ها

به منظور سنتز تریپلیمر از منومرهای استایرن، بوتیل اکریلات و اکریلیک اسید ساخت شرکت اینوک استفاده گردید. از سدیم لوریل سولفات، پتاسیم پر سولفات و دودکانتیول ساخت شرکت مرک به ترتیب به عنوان امولسی فایر، عامل شروع کننده پلیمریزاسیون و عامل انتقال به زنجیر استفاده گردید. به منظور اندازه‌گیری اندازه ذرات لاتکس از دستگاه Cilas 1064 ساخت شرکت Cilas استفاده شد. برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای ابتدا مقداری از لاتکس خشک کرده و توسط دستگاه گرماسنجی تفاضلی روبشی^۱ ساخت شرکت Shimadzu اندازه‌گیری گردید. به منظور اندازه‌گیری وزن مولکولی پلیمرهای سنتز شده مقداری از لاتکس خشک در حلال THF حل و توسط دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی^۲ (GPC) مدل 1200 ساخت شرکت Agilent

آمونوم دی نیترو آمید (ADN) با سلولز استوبوتیرات (CAB)، آمونوم دی نیترو آمید (ADN) با دو لایه (لایه اولیه واکس و لایه ثانویه آمینوزین)، Cl-20 با سلولز استات فالات و اکتوژن (HMX) با آمینو رزین پوشش‌دهی شده به نتیجه مطلوبی رسیده است [۱۶-۱۴].

۲- طراحی تریپلیمر استایرن / بوتیل اکریلات / اکریلیک اسید با دمای انتقال شیشه‌ای مورد نظر

یکی از پارامترهای مؤثر در فرآیند پوشش‌دهی ذرات توسط پلیمر، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر می‌باشد. هر چه دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر کمتر باشد، قابلیت فیلم شدن آن در فرآیند پوشش‌دهی ذرات بیشتر می‌گردد. اما باید به این نکته توجه نمود که کاهش بیش از اندازه دمای انتقال شیشه‌ای (دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر از دمای محیط) پلیمر موجب می‌گردد که در حین فرآیند پوشش‌دهی فرآیند توده‌ای شدن ذرات اتفاق افتاده و امکان تهیه ذرات جدا از هم و بصورت دانه فراهم نگردد. بنابراین تنظیم دمای انتقال شیشه‌ای به منظور کنترل فرآیند پوشش‌دهی و ممانعت از پدیده توده‌ای شدن از اهمیت خاصی برخوردار است. دمای انتقال شیشه‌ای برای پلیمرهای استایرن، بوتیل اکریلات و اکریلیک اسید به ترتیب ۱۰۰، ۴۱- و 103°C می‌باشد بنابراین در صورت طراحی و ساخت یک تریپلیمر متشکل از این سه پلیمر که ویژگی‌های مختلفی دارند و با تغییر ترکیب درصد اجزاء مورد استفاده در پلیمریزاسیون می‌توان تریپلیمرهای با خواص متفاوت سنتز نمود. با توجه به نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌استایرن با پلی‌اکریلیک اسید و همچنین تفاوت در نوع گروه‌های عاملی در منومرهای استایرن و اکریلیک اسید، می‌توان به کمک جایگزینی بخشی از منومر استایرن با منومر اکریلیک اسید، نوع برهمکنش‌ها را از طریق افزایش گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل افزایش داد. بنابراین می‌توان با ثابت نگه‌داشتن دمای انتقال شیشه‌ای و جایگزینی بخشی از منومر استایرن با منومر اکریلیک اسید، نوع برهمکنش‌های تریپلیمری که سطح ذرات HMX را پوشش می‌دهد با بایندر HTPB را افزایش داده و به یک استحکام چسبندگی مناسب در فصل مشترک ذرات HMX پوشش‌دهی شده و بایندر HTPB رسید. بر اساس آن چه بیان گردید، نقش بوتیل‌اکریلات کنترل دمای انتقال شیشه‌ای تریپلیمر می‌باشد. تریپلیمر استایرن / بوتیل اکریلات / اکریلیک اسید یکی از تریپلیمرهای مناسب جهت طراحی دمای انتقال شیشه‌ای مورد نظر می‌باشد. این تریپلیمر دارای ساختار شیمیایی به شکل (۱) می‌باشد.

1- Particle size analyzer (PSA)
2- Differential scanning calorimetry (DSC)
3- Gel permeation chromatography (GPC)

(بسته به دمای انتقال شیشه‌ای موردنظر) وزن و به ظرف واکنش اضافه شد. لازم به ذکر است برای سنتز نمونه‌های با وزن مولکولی پایین ابتدا ۲/۵ درصد وزنی دودکانتیول در مخلوط منومرها حل و سپس به ظرف واکنش اضافه گردید. لازم به ذکر است دودکانتیول یک عامل انتقال به زنجیر بوده و با مکانیسم اختتام از طریق انتقال رادیکال آزاد به رادیکال آزاد زنجیر در حال رشد مانع افزایش وزن مولکولی می‌گردد. در ادامه تحت فرآیند اختلاط محتوی ظرف واکنش تا دمای ۷۰ °C گرم شد. به منظور کنترل دمای واکنش، بالن سه دهانه داخل حمام آب قرار گرفته و پلیمریزاسیون در دمای ۷۰ °C به مدت ۸ ساعت انجام گرفت. در ادامه پس از سرد شدن لاتکس از نمونه‌های سنتز شده برای پوشش‌دهی ذرات HMX استفاده گردید.

۳-۳- پوشش‌دهی ذرات HMX توسط تریپلیمر سنتز شده

ابتدا با توجه به مقدار HMX و درصد وزنی موردنظر جهت پوشش‌دهی (۲ درصد وزنی)، مقدار مورد نیاز از لاتکس وزن و به وسیله آب رقیق تا حجم لاتکس رقیق شده قابل مقایسه و در حد حجم HMX گردید. مخلوط لاتکس رقیق شده و ذرات HMX به یک بالن منتقل و فرآیند اختلاط توسط همزن مکانیکی در دمای نزدیک ۹۰ °C به مدت ۲ ساعت انجام گردید. در دمای نزدیک به دمای جوش آب و بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای ذرات پراکنده تریپلیمر سنتز شده که در لاتکس رقیق شده، روی سطح ذرات HMX قرار گرفته و فرآیند پوشش‌دهی انجام گردید. در ادامه ذرات HMX پوشش‌داده شده توسط فیلتراسیون از فاز آبی جدا و فرآیند خشک کردن در دمای نزدیک به ۴۰ °C به مدت ۸ ساعت انجام گردید.

تعیین مشخصات شد. به منظور بررسی مورفولوژی ذرات پوشش‌داده شده HMX از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S360 ساخت شرکت Cambridge Instrument استفاده گردید. برای انجام این تست نمونه‌های HMX پوشش‌داده شده را خشک کرده و روی قرص‌های فلزی ثابت و بعد اعمال یک لایه پوشش طلا، تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی انجام گرفت. جهت اندازه‌گیری خواص مکانیکی نمونه‌های ساخته شده از دستگاه کشش ساخت شرکت Hiwa-200 استفاده گردید. در انجام این آزمون، ابتدا از نمونه‌های ساخته شده دمبل‌های به طول ۱۲ سانتیمتر، عرض ۱۲ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر، تهیه و آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D 412، با نرخ کشش ۵ سانتی‌متر بر دقیقه انجام گرفت.

۳-۲- سنتز تریپلیمر استایرن / بوتیل اکریلات / اکریلیک اسید

به منظور تهیه تریپلیمر استایرن / بوتیل اکریلات / اکریلیک اسید، چهار ترکیب درصد مختلف انتخاب و پلیمریزاسیون آنها با روش امولسیون انجام گردید. ترکیب درصد اجزاء بکار رفته در سنتز تریپلیمر در جدول ۱ نشان داده شده است.

به منظور سنتز ۳۰۰ گرم لاتکس ۴۰ درصد پلیمر ابتدا در یک بالن سه دهانه مجهز به همزن و حمام آب گرم مقدار ۱/۲ گرم آغازگر پتاسیم پرسولفات (KPS) و ۰/۷۲ گرم عامل فعال سدیم لوریل سولفات به ۱۲۰ گرم آب اضافه کرده و فرآیند اختلاط با دور ۵۰۰ rpm در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه انجام گردید تا کاملاً در آب حل شدند. پس از گذشت ۳۰ دقیقه از فرآیند اختلاط مقدار ۸۰ گرم از مخلوط منومرها با ترکیب درصد مناسب

جدول ۱- ترکیب درصد وزنی اجزاء بکار رفته در سنتز تریپلیمر.

نمونه	ترکیب درصد St/BA/AA*	مخلوط منومرها (درصد وزنی)	درصد وزنی آب	سدیم لوریل سولفات (نسبت به آب)	پتاسیم پرسولفات (نسبت به مخلوط منومرها)	دودکانتیول (نسبت به مخلوط منومرها)
L1	۸۰/۱۸/۲	۴۰	۶۰	۰/۴	۱	۰
L2	۵۵/۴۳/۲	۴۰	۶۰	۰/۴	۱	۰
L3	۸۰/۱۸/۲	۴۰	۶۰	۰/۴	۱	۲/۵
L4	۵۵/۴۳/۲	۴۰	۶۰	۰/۴	۱	۲/۵

* Styrene/Butyl Acrylate/Acrylic Acid

۴-۳- ساخت نمونه‌های بر پایه HMX /HTPB

با توجه به درصد HMX مورد استفاده (۵۰ یا ۷۰ درصد) مقدار رزین HTPB و HMX مورد نیاز وزن شد. به کمک همزن مکانیکی فرآیند اختلاط HMX و HTPB در دمای محیط و به مدت ۳۰ دقیقه انجام گردید. پس از اطمینان از پراکندگی نسبی ذرات HMX در ماتریس HTPB، مقدار ۷ phr عامل پخت تولون دی ایزوسیانات (TDI) و مقدار جزئی (یک قطره) عامل شتاب دهنده اورات قلع به مخلوط افزوده و فرآیند اختلاط به مدت ۱۵ دقیقه انجام گرفت. به منظور انجام آزمون کشش، از کامپوزیت های ساخته شده نمونه هایی بصورت ورق به ابعاد ۱۵ cm × ۱۵ cm تهیه و فرآیند پخت نمونه‌ها در دمای ۷۰°C به مدت ۴ ساعت در داخل قالب انجام گردید.

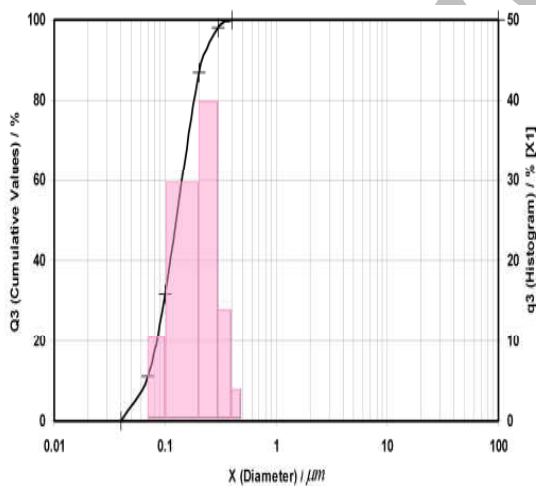
۴- نتایج و بحث

همان طور که بیان گردید فرآیندهای پوشش‌دهی ذرات می تواند در دو محیط آلی یا آبی صورت گیرد. توجه به مسائل زیست محیطی، صرفه اقتصادی و ایمنی فرآیند موجب گردیده که محققین توجه بیشتری به فرآیند پوشش‌دهی در محیط‌های آبی پیدا کنند. لاتکس‌ها یکی از مواد مناسب جهت فرآیند پوشش‌دهی می‌باشند. در این دسته مواد، ذرات پلیمری در ابعاد نانو در فاز آبی سنتز می‌شوند. استفاده از نانو ذرات سنتز شده در فرآیند پوشش‌دهی موجب افزایش چسبندگی فصل مشترک ذره و زمینه پلیمری شده و نتیجه آن بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی نمونه پوشش‌دار نسبت به

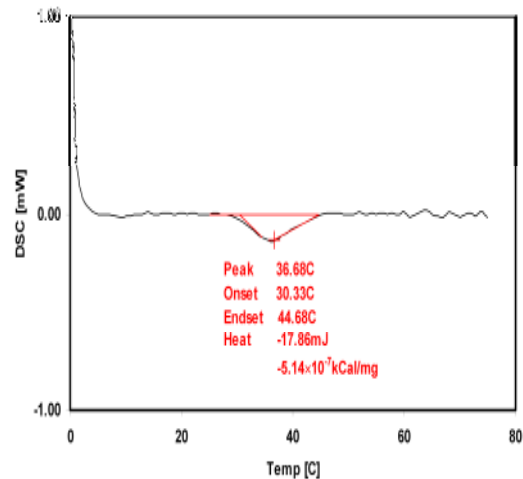
نمونه بدون پوشش می باشد. نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی در این پژوهش نشان داد که مهمترین عوامل مؤثر در فرآیند پوشش‌دهی ذرات HMX توسط لاتکس سنتز شده شامل: اندازه ذرات لاتکس، پایداری لاتکس در حین فرآیند پوشش‌دهی، وزن مولکولی و دمای انتقال شیشه‌ای ترپلیمر سنتز شده می‌باشد.

۴-۱- تأثیر وزن مولکولی و دمای انتقال شیشه‌ای بر توزیع اندازه ذرات لاتکس

در فرآیند پوشش‌دهی ذرات HMX توسط لاتکس‌های سنتز شده، یکی از پارامترهای مؤثر اندازه ذرات لاتکس می‌باشد. در همین راستا لاتکس‌های با وزن مولکولی بالا و پایین و همچنین دمای انتقال شیشه‌ای متفاوت سنتز و از نمونه‌ها آزمون اندازه‌گیری ذرات به عمل آمد. در شکل ۲ نتایج آزمون DSC و PSA برای یک نمونه از لاتکس‌های سنتز شده ارائه شده که متوسط اندازه ذرات آن برابر ۳۰۰-۱۰۰ نانومتر است. نتایج حاصل از آزمون‌های GPS، DSC و PSA برای نمونه‌های مختلف در جدول ۲ خلاصه شده است. با توجه به اینکه حجم کارهای آزمایشگاهی مورد نیاز برای انجام مطالعات فوق‌الذکر و بررسی تأثیر پارامترهای متفاوت بر فرآیند پوشش‌دهی ذرات HMX توسط ترپلیمر سنتز شده زیاد می باشد. لذا در این تحقیق با تغییر دمای انتقال شیشه‌ای در لاتکس‌های L1 تا L4 فرآیند پوشش‌دهی مطالعه گردید.



(ب)



(الف)

شکل ۲- الف: منحنی DSC و ب: منحنی PSA برای لاتکس سنتز شده L2.

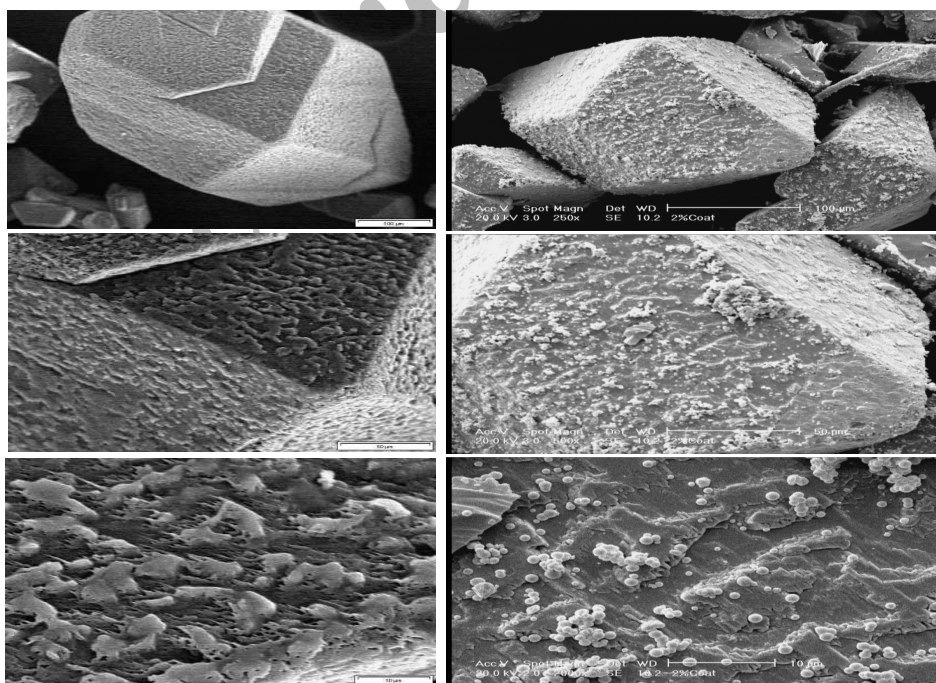
جدول ۲- مشخصات وزن مولکولی، دمای انتقال شیشه‌ای و میانگین اندازه ذرات لاتکس‌های سنتز شده.

نمونه	میانگین اندازه ذرات (nm)	دمای انتقال شیشه‌ای (Tg)	وزن مولکولی متوسط عددی (Mn)	وزن مولکولی متوسط وزنی (Mw)
L1	۲۲۰	۷۶	۹۵,۳۹۴	۳۲۱,۳۸۰
L2	۱۴۰	۳۶,۶۸	۶۶,۸۸۸	۲۹۷,۶۸۰
L3	۱۱۹۰	۶۸,۴	۱۱,۳۶۶	۲۹,۰۹۳
L4	۱۴۹۰	۲۷	۱۱,۹۳۱	۳۲,۷۰۱

۲-۴- تأثیر دمای انتقال شیشه‌ای بر مورفولوژی ذرات HMX پوشش‌داده شده

به منظور بررسی تأثیر دمای انتقال شیشه‌ای بر مورفولوژی ذرات HMX پوشش‌داده شده، ذرات HMX توسط لاتکس‌های L1 و L2 با وزن مولکولی تقریباً یکسان ولی دمای انتقال شیشه‌ای متفاوت پوشش‌داده شد. پس از خشک کردن ذرات HMX پوشش‌داده شده مورفولوژی آنها توسط تکنیک SEM مطالعه گردید. در شکل ۳ مورفولوژی دو نمونه HMX پوشش‌داده شده با دمای انتقال شیشه‌ای بالا (۷۶ °C) و پایین (۳۶ °C) در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت با همدیگر مقایسه شده‌اند.

چنانکه از داده‌های جدول استنباط می‌گردد، برای نمونه‌های با وزن مولکولی بالا با دمای انتقال شیشه‌ای بالا یا پایین، میانگین اندازه ذرات در محدوده ۲۲۰-۱۴۰ نانومتر بوده، در صورتی که برای نمونه‌های با وزن مولکولی پایین میانگین اندازه ذرات ۱۱۹۰-۱۴۹۰ نانومتر می‌باشد. نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی در این تحقیق نشان داد با کاهش وزن مولکولی، پایداری لاتکس سنتز شده کاهش یافته و تمایل ذرات لاتکس به چسبیدن به یکدیگر افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، کاهش پایداری لاتکس منجر به رشد اندازه ذرات می‌گردد. لازم به ذکر است که دلیل علمی این پدیده برای نویسنندگان کاملاً مشخص نیست.



(ب) پوشش‌داده شده با لاتکس L2 (Tg=36°C)

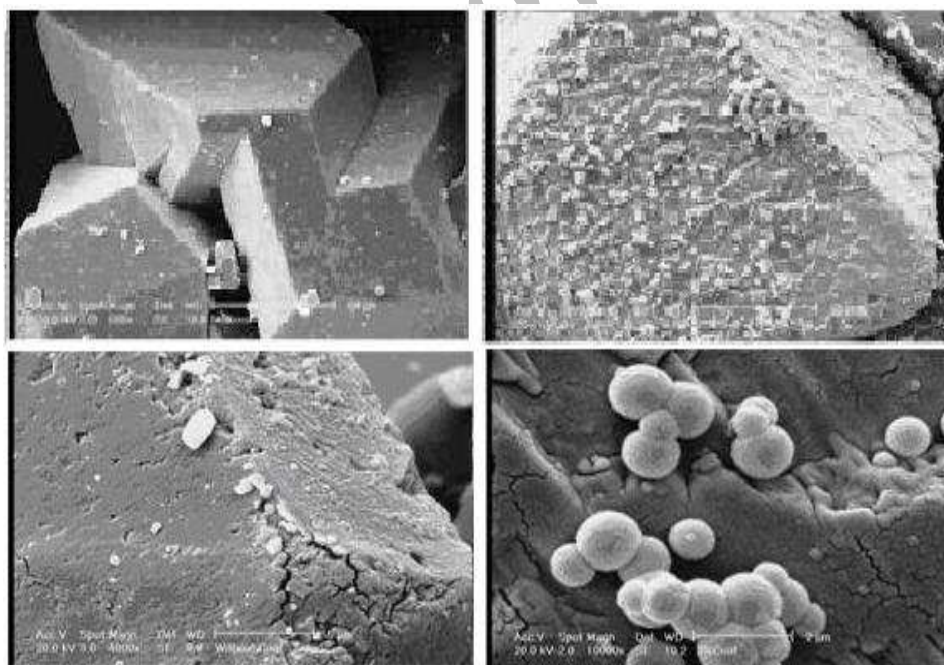
(الف) پوشش‌داده شده با لاتکس L1 (Tg=76°C)

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های HMX با بزرگ‌نمایی‌های ۲۵۰، ۵۰۰ و ۲۰۰۰ برابر (از بالا به پایین).

داشته و سطح بیشتری از ذرات HMX را پوشش دهند. لازم به ذکر است در حین فرآیند خشک کردن ذرات HMX پوشش داده شده، ذرات لاتکس به همدیگر چسبیده و ایجاد ذرات با ابعاد بزرگتر می کنند. هر چه دمای انتقال شیشه‌ای ذرات لاتکس سنتز شده کمتر باشد، چسبندگی آنها به هم بیشتر و در نتیجه رشد ذرات هم بیشتر می گردد. با توجه به اینکه دمای انتقال شیشه‌ای لاتکس L1، 76°C و لاتکس L2، 36°C می باشد لذا رشد اندازه ذرات در نمونه پوشش داده شده با لاتکس با دمای انتقال شیشه‌ای کمتر بیشتر از لاتکس با دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر است.

در شکل ۴ مورفولوژی HMX پوشش داده شده با ترپلیمر دارای Tg بالا با مورفولوژی HMX بدون پوشش در دو بزرگنمایی ۲۵۰ و ۴۰۰۰ با همدیگر مقایسه شده است. چنانکه از شکل ۴-الف مشاهده می گردد پوشش پلیمری به صورت ذرات کروی سطح ذرات HMX را پوشانده است.

شکل ۳ (الف) نشان دهنده ذرات HMX پوشش داده شده با لاتکس با دمای انتقال شیشه‌ای 76°C است که با توجه به نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای به دمای فرآیند پوشش دهی ($80-85^{\circ}\text{C}$) مشاهده می شود که ذرات کروی بدون تغییر شکل روی سطح HMX قرار گرفته اند. شکل ۳ (ب) ذرات HMX پوشش داده شده با لاتکس با دمای انتقال شیشه‌ای نزدیک 36°C را نشان می دهد. در این تصاویر ذرات پلیمری از حالت کروی خارج شده و روی سطح HMX جریان یافته و سطح بیشتری در مقایسه با نمونه با دمای انتقال شیشه‌ای بالا ایجاد نموده است. چنانکه ملاحظه می گردد دمای انتقال شیشه‌ای ترپلیمر تأثیر قابل توجهی بر مورفولوژی پوشش دارد. با توجه به اینکه در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، زنجیرهای پلیمری تحرک بیشتری داشته و تمایل به حرکت از خود نشان می دهند، این پدیده موجب می گردد که زنجیرهای پلیمری با دمای انتقال شیشه‌ای 36°C جریان یابی بیشتری در مقایسه با دمای انتقال شیشه‌ای 76°C روی سطح ذرات HMX



الف) ذرات HMX بدون پوشش

ب) ذرات HMX پوشش داده شده با لاتکس L1 ($T_g=76^{\circ}\text{C}$)

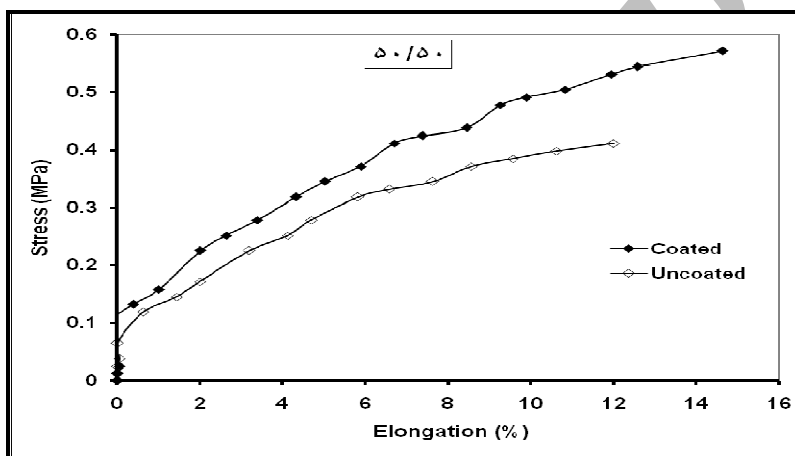
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های HMX با بزرگ نمایی های ۲۵۰ (بالا) و ۴۰۰۰ (پایین).

۳-۴- تأثیر فرآیند پوشش‌دهی ذرات HMX بر خواص مکانیکی

نمونه‌های HMX/HTPB

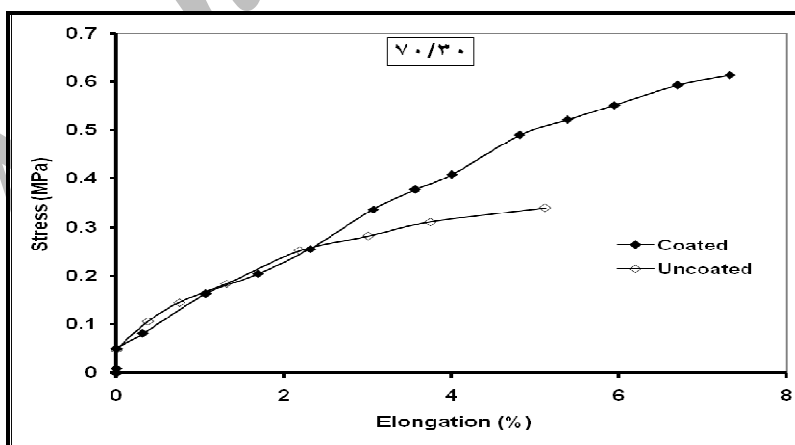
به منظور بررسی تأثیر فرآیند پوشش‌دهی ذرات HMX بر خواص مکانیکی، لاتکسی با اندازه ذرات ۱۴۰ نانومتر و دمای انتقال شیشه‌ای نزدیک به ۳۶ °C انتخاب گردید. در شکل‌های ۵ و ۶ نتایج حاصل از آزمون کشش بر روی نمونه‌های با ترکیب درصد‌های HMX/HTPB ۵۰/۵۰ و HMX/HTPB ۷۰/۳۰ (پوشش‌داده شده و بدون پوشش) نشان داده شده است. چنانکه ملاحظه می‌گردد کامپوزیت‌های ساخته شده با HMX پوشش‌داده شده از استحکام کششی و درصد ازدیاد طول بالاتری در مقایسه با

کامپوزیت‌های ساخته شده با HMX بدون پوشش برخوردار هستند. دلیل این افزایش خواص را می‌توان به افزایش برهمکنش‌های فصل مشترک بین پوشش پلیمری HMX و بایندر HTPB و همچنین بهبود پراکنش ذرات HMX در ماتریس HTPB نسبت داد. در شکل ۷ درصد بهبود خواص در نمونه پوشش‌داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش نشان داده شده است. چنانکه ملاحظه می‌گردد نمونه‌های پوشش‌داده شده بهبود قابل توجهی در استحکام کششی، درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست و میزان انرژی جذب شده تا شکست را نسبت به نمونه‌های بدون پوشش از خود نشان می‌دهند.



شکل ۵- خواص کششی نمونه ساخته شده با ترکیب درصد‌های HMX/HTPB ۵۰/۵۰

(♦): پوشش‌داده شده و (◇): بدون پوشش



شکل ۶- خواص کششی نمونه ساخته شده با HMX/HTPB ۷۰/۳۰

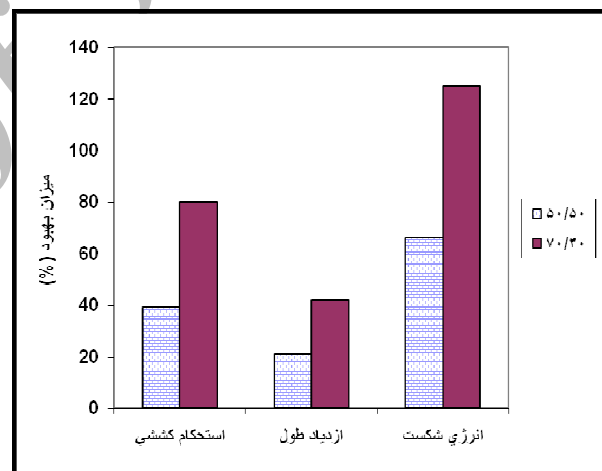
(♦): پوشش‌داده شده و (◇): بدون پوشش

وزن مولکولی تقریباً یکسان نشان داد که تأثیر دمای انتقال شیشه‌ای بر مورفولوژی پوشش بسیار مهم بوده و نمونه های با دمای انتقال شیشه‌ای پایین، وزن مولکولی بالا و اندازه ذرات نانومتری ضمن ایجاد پوشش یکنواخت موجب بهبود قابل توجه در خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ذره‌ای بر پایه HMX/HTPB می‌گردد. همچنین با توجه به نتایج بدست آمده، می‌توان با درصد‌های پایین از پلیمر (۲-۱ درصد) در محیط آبی یک پوشش همگون روی ذرات HMX ایجاد نمود. نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواص مکانیکی نمونه‌های با درصد متفاوت HMX نشان داد که میزان بهبود خواص در کامپوزیت های با ترکیب درصد HMX/HTPB ۷۰/۳۰ بیشتر از نمونه با ترکیب درصد HMX/HTPB ۵۰/۵۰ می‌باشد.

مراجع

- [1]. Hanumantha, K.; Forsberg, K. S. E.; Forsling, W. "Interfacial Interactions and Mechanical Properties of Mineral Filled Polymer Composites: Wollastonite in PMMA Polymer Matrix" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998, 133, 107-117.
- [2]. Sheldon, R. P. "Composite Polymeric Materials."; Applied Science Publishers, London, 1982, 125.
- [3]. Manson, J. A.; Sperling, L. H. "Polymer Blends and Composites."; Plenum Press, New York, 1976, 150.
- [4]. Buggy, M.; Bradley, G.; Sullivan, A. "Polymer-Filler Interactions in Kaolin/Nylon 6, 6 Composites Containing a Silane Coupling Agent."; *Composites: Part A*. 2005, 36, 437-442.
- [5]. Xuefeng, D.; Jingzhe, Z.; Yanhua, L.; Hengbin, Z.; Zichen, W. "Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene via Surface Grafting and In Situ Emulsion Polymerization" *Materials Lett*. 2004, 58, 3126-3130.
- [6]. Bellerby, J.; Kiriratnikom, M. Ch. "Explosive-Binder Adhesion and Dewetting in Nitramine-Filled Energetic Materials."; *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1989, 14, 82-85.
- [7]. Dietrich, K.; Bonatz, E.; Geistlinger, H.; Herma, H.; Nastke, R.; Purz, H. J.; Schlawne, M.; Teige, W. "Amino Resine Microcapsules. 2. Preparation and Morphology."; *Acta Polymerica*. 1989, 40, 325-331.

چنانکه ملاحظه می‌گردد نمونه‌های پوشش‌داده شده بهبود قابل توجهی در استحکام کششی، درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست و میزان انرژی جذب شده تا شکست را نسبت به نمونه‌های بدون پوشش از خود نشان می‌دهند. لازم به ذکر است که در مورد کامپوزیت ساخته شده با HMX/HTPB ۷۰/۳۰ میزان بهبود در خواص نسبت به نمونه با ترکیب درصد HMX/HTPB ۵۰/۵۰ بیشتر بوده و این احتمالاً ناشی از برهم کنش بهتر ترپلیمر با ذرات HMX می‌باشد که سبب بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های با درصد پرکننده بالا می‌باشد. در مورد کامپوزیت با ترکیب درصد HMX/HTPB ۷۰/۳۰، ۸۰ درصد بهبود در استحکام کششی، ۴۵ درصد بهبود در درصد تغییر طول تا نقطه شکست و نزدیک ۱۲۵ درصد بهبود در انرژی جذب شده تا نقطه شکست نسبت به نمونه بدون پوشش مشاهده گردید. اطلاع از تأثیر دو پارامتر وزن مولکولی و دمای انتقال شیشه‌ای در حالات مختلف بر خواص مکانیکی این کامپوزیت نیازمند تحقیقات بیشتر در این زمینه می‌باشد.



شکل ۷- درصد بهبود خواص در نمونه پوشش‌داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش.

۵- نتیجه گیری

به منظور بررسی تأثیر پوشش‌دهی ذرات HMX بر خواص مکانیکی کامپوزیت HMX/HTPB، ذرات HMX توسط ترپلیمر استایرن/ بوتیل اکریلات/ اکریلیک اسید که با روش پلیمریزاسیون امولسیون تهیه شده بود، پوشش‌داده شد. نتایج حاصل از آزمون PSA نشان داد که میانگین اندازه ذرات در لاتکس‌های با وزن مولکولی بالا کمتر از میانگین اندازه ذرات لاتکس‌های با وزن مولکولی پایین می‌باشند. نتایج حاصل از مطالعات مورفولوژیکی نشان داد که ذرات HMX پوشش‌داده شده توسط ترپلیمر استایرن / بوتیل اکریلات / اکریلیک اسید با دمای انتقال شیشه‌ای متفاوت و

- [13]. Teipel, U. "Energetic Materials: Particle Processing and Characterization"; Wiley-VCH, Germany, 203, 2005.
- [14]. Sparks, J. "Method of Making a Hybrid Liquid-Solid Propellant System with Encapsulated Oxidizing Agent and Metallic Fuel."; US Patent 3,395,055, 1968.
- [15]. Sato, H.; Matsui, F. "Capsulated Explosive Compositions." , US Patent 3,977,922, 1988.
- [16]. Sudweek, B. W. "Blasting Agent in Microcapsule Form." , US Patent 4,758,289, 1988.
- [17]. Nielsen, L. E. "Mechanical Properties of Polymers."; Reinhold, New York, 1994, 21.
- [8]. Dietrich, K.; Bonatz, E.; Nastke, R.; Herma, H.; Walter, M.; Teige, W. "Amino Resine Microcapsules. 4. Surface Tension of the Resins and Mechanism of Capsule Formation."; Acta Polymerica. 1990, 41, 91-95.
- [9]. Bonatz, E.; Dietrich, K.; Herma, H.; Nastke, R.; Walter, M.; Teige, W. "Amino Resine Microcapsules. 3. Release properties"; Acta Polymerica. 1989, 40, 683-690.
- [10]. Ringbloom, V. D. "Process for Coating Crystalline Explosives with Polyethylene Wax."; US Patent 4,357,185, 1982.
- [11]. Jones, W. T. "Desensitizing Explosives."; US Patent 4,425,170, 1984.
- [12]. Voigt, H. W., "Simplified Emulsion Coating of Crystalline Explosives in a TNT Melt." US Patent 5,358,587, 1994.

Archive of SID