

تهیه نانو پودر آمونیوم پرکلرات به روش میکرومولسیون - خشک کن انجمادی

ابراهیم زنجیریان^{*1}

پژوهشکده مهندسی سازمان فضایی ایران
(تاریخ وصول: 90/11/17، تاریخ پذیرش: 91/2/2)

چکیده

آمونیوم پرکلرات یکی از مهم‌ترین اکسیدکننده‌هایی است که در پیشرانه‌های جامد مرکب مورد استفاده قرار می‌گیرد و شکل و اندازه ذرات آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق به منظور تهیه نانوذرات، میکرومولسیونی از محلول نمک آمونیوم پرکلرات در حضور مواد فعال سطحی تهیه و در حمامی از نیتروژن مایع منجمد شده، سپس با استفاده از تکنیک خشک کردن انجمادی به نانوذرات تبدیل شوند. نتایج آزمایشات نشان داد که اندازه ذرات و شکل آن‌ها تابع عوامل مختلفی مانند پایداری امولسیون، نوع ماده فعال سطحی، نوع کمک فعال کننده، نوع روغن، نسبت وزنی ترکیبات در میکرومولسیون، سرعت اختلاط، نحوه انجماد و دما می‌باشد. در نهایت با بهینه نمودن شرایط، نانو ذرات آمونیوم پرکلرات با اندازه متوسط (40-150nm) و به شکل کروی حاصل گردید.

واژه‌های کلیدی: نانو پودر، آمونیوم پرکلرات، میکرومولسیون، خشک کن انجمادی.

1- مقدمه

این میان مؤثرترین فاکتور مربوط به اکسیدکننده و به ویژه آمونیوم پرکلرات به عنوان عمده‌ترین و پرمصرف‌ترین اکسیدکننده مورد استفاده می‌باشد. از طرفی مشخص شده است که وجود ذرات ریزتر در اکسیدکننده تأثیر بسیار بالاتری را نسبت به ذرات بزرگ‌تر در سرعت سوزش پیشرانه‌های جامد دارا می‌باشد [7-8]. علاوه بر این، خواص بالستیک پیشرانه‌ها به وسیله شکل ذرات نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. برای مثال اگر ذرات بلند و سوزنی شکل در یک پیشرانه حتی تا حداکثر میزان پراکندگی اختلاط یابند، ولی به دلایل فرایندی و شکل سوزنی در یک جهت خاص آرایش ببینند، سرعت‌های سوزش متفاوتی در جهات مختلف رشد شعله به وجود آید [9] که عیب بزرگی محسوب می‌شود، همچنین شکل سوزنی ذرات باعث مشکلاتی در

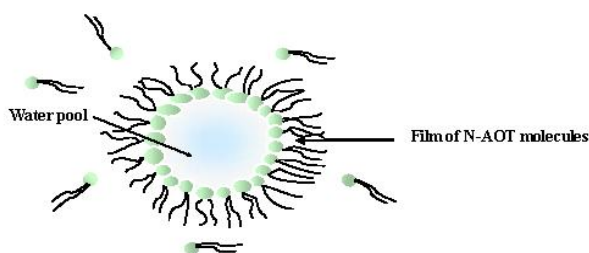
پیشرانه‌های² جامد مرکب مهم‌ترین نوع از پیشرانه‌های مصرفی در موشک‌ها هستند. اساساً یک پیشرانه جامد مرکب تشکیل شده است از: اکسیدکننده که معمولاً آمونیوم پرکلرات (80-60%) است، بایندر نظیر HTPB (15-10%) و سوخت‌های فلزی نظیر آلومینیم (20-15%) [1]. خواص رئولوژیک و ویسکوالاستیک پیشرانه‌های جامد به طور کامل به وسیله طبیعت اجزای جامد، شکل و اندازه آن‌ها، و همچنین بایندر مورد استفاده کنترل می‌گردد [2]. به هر حال، سرعت سوزش پیشرانه به عنوان مهم‌ترین ویژگی تعیین کننده کارایی بالستیک یک موتور جامد، بیشترین وابستگی را به ویژگی‌های ذره اکسیدکننده، کاتالیست سرعت سوزش و سوخت فلزی دارد [3-6]. از

1- کارشناس ارشد

* E-mail: ezanjirian@eri.ac.ir

2- Propellants

استفاده می‌گردد. در این میکروامولسیون، مواد واکنش به حوضچه‌های آب که توسط فاز روغن احاطه شده‌اند افزوده می‌گردد. واکنش در محیط آبی صورت گرفته و با کنترل اندازه و شکل حوضچه‌ها، شکل و اندازه نانو ذرات کنترل می‌شود (شکل 1).



شکل 1- نمایی از سیستم میکروامولسیون معکوس [13].

روش خشک کن انجمادی از روش‌هایی است که به طور گسترده در تولید پودرهای سرامیکی، آلومینا و مواد فوق هادی استفاده می‌شود. در این روش ابتدا میکروامولسیون تولید شده حاوی محصول، منجمد شده و سپس در دستگاه خشک کن انجمادی بدون گذشتن از فاز مایع و از طریق فرایند تصعید خشک می‌گردد. مطالعات نشان می‌دهد که استفاده از خشک کن انجمادی روشی بسیار عالی برای تولید نانو پودرهای پراکنده و هموزن می‌باشد [14].

1-1- مبانی تهیه میکروامولسیون

در این تحقیق میکروامولسیون مورد نیاز طی مراحل زیر تهیه شد:

- 1- تهیه محلول با غلظت مناسب از آمونیوم پرکلرات در آب مقطر: میزان پرکلرات به گونه‌ای انتخاب می‌گردد که در طول تهیه امولسیون حالت اشباع صورت نگرفته و در ضمن، تولید نهائی نانوذرات آمونیوم پرکلرات از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد. در تحقیقات قبلی [12]، ثابت شده بود که غلظت بهینه آمونیوم پرکلرات 9% می‌باشد.
- 2- افزودن مواد فعال کننده سطحی مناسب به فاز آلی: به منظور تهیه ذرات کوچک‌تر، یک فعال کننده سطحی و یا مخلوطی از فعال کننده‌ها به فاز آلی افزوده می‌گردد.

رئولوژی¹ و فرایند ریخته‌گری پیش‌رانه می‌شود. بر این مبنا محققان زیادی بر روی اثر شکل و اندازه ذرات در فرمولاسیون‌های پیش‌رانه‌های جامد مرکب مطالعه کرده‌اند و نتایج آن‌ها نشان داده است که کرووی بودن شکل ذرات باعث بارگذاری بهتر ذرات جامد در این سیستم‌ها شده و موجب کاهش ویسکوزیته، فشردگی بهتر و همچنین خواص بالستیک مطلوب‌تر می‌شود.

به نظر می‌رسد که ذرات آمونیوم پرکلرات در ابعاد نانو با توجه به افزایش سطح ویژه آن‌ها و همچنین خواص مورفولوژیکی منحصر به فرد احتمالی بتواند تأثیر زیادی را بر روی سرعت سوزش پیش‌رانه‌های جامد مرکب داشته باشد. در این مقاله نتایج تحقیق انجام گرفته برای تهیه نانوذرات آمونیوم پرکلرات بر اساس استفاده از تکنیک‌های میکروامولسیون² و خشک کن انجمادی³ ارائه شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که تاکنون گزارش‌های بسیار کمی در این زمینه در منابع علمی ارائه شده است. اولت⁴ و روجرز⁵ در دو کار جداگانه [10-11] با روش تولید میکروامولسیون و خشک کن انجمادی سعی به تولید ذرات آمونیوم پرکلرات در ابعاد نزدیک به میکرون کرده‌اند و موفق به تولید ذرات با ابعاد $1/5 - 1$ میکرون شده‌اند. ابراهیمی در کار خود [12] با هدف تولید ذرات موسوم به UFAP⁶ با همین روش در نهایت به ذرات $500 - 850$ نانو رسیده است. هیچ گزارشی مبنی بر تولید پرکلرات آمونیوم در ابعاد نانو منتشر نشده است.

میکروامولسیون‌ها به دلیل کاربرد در بسیاری از صنایع مورد توجه می‌باشند که اخیراً از آن‌ها در تهیه نانو ذرات استفاده شده است. یک میکروامولسیون را می‌توان مخلوطی از دو مایع غیر قابل امتزاج تعریف نمود که توسط لایه‌ای از مولکول‌های فعال کننده از یکدیگر جدا شده و به صورت پایدار باقی می‌مانند. فعال کننده‌ها به ترکیباتی گفته می‌شود که دارای یک بخش آب دوست و یک بخش آب گریز می‌باشند. میکروامولسیون‌ها را بسته به نوع فاز پیوسته و پراکنده، می‌توان به دو گروه روغن در آب و یا آب در روغن تقسیم نمود. میکروامولسیون آب در روغن (میکروامولسیون معکوس) به دلیل قابلیت کنترل دقیق اندازه و شکل ذرات، در تهیه بسیاری از نانو ذرات

1 - Reology
2 - Microemulsion
3 - Freeze Drying
4 - Olt
5 - Rogers
6 - Ultra Fine Ammonium Perchlorate

2-2- شناسائی و تعیین مشخصات

اندازه و توزیع اندازه ذرات به وسیله دستگاه SEM مدل S360 ساخت شرکت Cambrige تعیین گردید. به منظور تعیین میزان رطوبت در نمونه‌ها از دستگاه کارل فیشر مدل DL18 ساخت شرکت Mettler استفاده شد.

2-3- تجهیزات

در این تحقیق از یک دستگاه خشک کن انجمادی ساخت سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران استفاده شد. این دستگاه دارای حجم قابل استفاده 4200 cm^3 و درجه حرارت کویل 40°C است. همچنین دستگاه دارای سه طبقه مجزا بوده که امکان تهیه 3 نمونه را به صورت هم‌زمان فراهم می‌نماید. پمپ خلاء به کار رفته در این دستگاه از نوع آلکانال با ظرفیت $15 \text{ m}^3/\text{h}$ می‌باشد.

2-4- روش تهیه نانوذرات آمونیم پرکلرات از طریق میکروامولسیون و خشک کن انجمادی

محلول اولیه میکروامولسیون از طریق حل کردن فعال کننده‌های سطحی پلی اکسی اتیلن لوریل اتر $2(0/5)$ گرم، و بیس 2- اتیل هگزیل سدیم سولفوکسینات $3(1)$ گرم، و کمک فعال کننده سدیم لوریل سولفات $(0/25)$ گرم در تولوئن (140 میلی لیتر) تهیه شد. سپس به این محلول در حال به هم خوردن، محلول 9% آمونیم پرکلرات در آب (350 گرم) قطره قطره طی یک ساعت اضافه شد. در طول آزمایش دمای محلول با استفاده از حمام آبی در دمای 28°C ثابت نگاه داشته شد. امولسیون تهیه شده که دارای رنگ سفید است را به طور یکنواخت بر روی سینی حاوی نیتروژن مایع ریخته تا منجمد گردد. سپس سینی مذکور وارد دستگاه خشک کن انجمادی شده و طی 24 ساعت تحت شرایط دستگاه خشک شد. معیار خشک شدن محصول رسیدن به حد مجاز رطوبت بر طبق استاندارد مربوطه است. در طی فرایند خشک شدن دما و فشار دستگاه به ترتیب از حدود 40°C و 2 mmHg شروع و در انتهای کار به دمای 30°C - 25°C و فشار $0/1 - 0/09 \text{ mmHg}$ می‌رسد. پودر سفید حاصل که نانوذرات آمونیم پرکلرات است به منظور به حداقل رساندن

3- افزودن فاز محلول آبی به فاز آلی: در این مرحله فاز آبی با سرعت یکنواخت به فاز آلی اضافه می‌شود. در طول زمان افزایش، دور همزن بر روی عدد ثابت قرار گرفته و در طول عملیات دمای آن به کمک حمام آب سرد، بر روی 28°C ثابت نگه داشته می‌شود.

4- انجماد میکروامولسیون: امولسیون حاصله را می‌توان به دو طریق ریختن نیتروژن بر روی سینی خشک کن انجمادی و افزودن امولسیون به این محیط (سرد شدن با سرعت بالا) و یا ریختن امولسیون در ویال شیشه‌ای و قرار دادن ویال در محلول نیتروژن (روش سرد شدن با سرعت متوسط) منجمد نمود. در روش دوم امولسیون به تدریج بر روی دیوارهای ویال منجمد می‌گردد. در هر دو حالت دمای نیتروژن در حدود 190°C - بوده و محصول حاصل از این مرحله، ذرات منجمد شده آمونیم پرکلرات می‌باشد.

5- خشک کردن انجمادی: در مرحله خشک کردن محصول منجمد، مایع آلی و آب با فرایند تصعید از مخلوط جدا می‌شود. قرار گرفتن امولسیون در حالت انجماد، از رشد کریستال آمونیم پرکلرات جلوگیری می‌نماید. خشک کردن انجمادی شامل هر دو عملیات انتقال حرارت و انتقال جرم می‌باشد. نرخ خشک شدن بهینه زمانی خواهد بود که تمام نواحی محصول به طور یکسان خشک گردد. فلاکس حرارت طوری تنظیم می‌گردد که در ماده در حال خشک شدن، دمای سطح در حال خشک شدن کمی کمتر از نقطه ذوب مخلوط نگه داشته شود. با افزایش سطح خشک شده، دمای حرارتی بالا می‌رود، زیرا در این مرحله ماده منجمد شده با یک لایه از محصول خشک شده ایزوله شده است. بهینه نمودن فرایند خشک کردن با ایجاد تعادلی بین مقدار ماده موجود در سینی و زمان خشک کردن بدست می‌آید.

2- بخش تجربی

2-1- مواد

آمونیم پرکلرات از منابع تولید داخلی تهیه شد که بر اساس استاندارد MIL-A-192B تولید و عرضه می‌شود. کلیه ترکیبات فعال سطحی¹ و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

2 - Brij 35
3 - AOT

1 - Surfactant

اثرات تغییر نسبت آب/روغن در میکروامولسیون در جدول (1) ارائه شده است.

جدول 1- بررسی نسبت آب/روغن در میکروامولسیون آمونیوم پرکلرات.

نتیجه	نسبت وزنی آب/روغن
میکروامولسیون نسبتاً پایدار به همراه مشکل بالا بودن میزان تولوئن و در نتیجه وارد شدن بار اضافی به پمپ دستگاه خشک کن انجمادی	کمتر از 2/5
میکروامولسیون پایدار	2/5- 3
میکروامولسیون ناپایدار و تشکیل ذرات درشت و غیر یکنواخت	بیشتر از 3

3-3- بررسی اثر دما

یک سری آزمایش با ثابت نگاه داشتن کلیه پارامترها به جز دما انجام گرفت. برای این منظور تشکیل میکروامولسیون در محدوده دمائی 10 تا 70°C مورد آزمایش قرار گرفت و تأثیر دما بر روی پایداری امولسیون بررسی گردید. نتایج این مشاهدات نشان داد که پایدارترین میکروامولسیون در محدوده دمائی $27-29^{\circ}\text{C}$ تشکیل می‌شود. به همین منظور در ادامه مراحل از حمام آب به منظور کنترل دمای امولسیون استفاده گردید و دما در حدود $27-29^{\circ}\text{C}$ ثابت نگه داشته شد.

3-4- شرایط و زمان اختلاط

جهت انجام اختلاط مناسب در تهیه میکروامولسیون از دو دستگاه اولتراسونیک و همگن ساز³ استفاده شد. همچنین برای یافتن شرایط بهینه اختلاط، این عمل تحت توان‌های مختلف دستگاه اولتراسونیک و سرعت‌های مختلف همگن ساز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش توان دستگاه و همچنین زمان اختلاط و در نتیجه بالا رفتن دمای امولسیون، پایداری آن کاهش می‌یابد. در مواردی، مشاهده شد که افزایش زمان اختلاط و یا افزایش دور همگن ساز، منجر به شکست امولسیون پایدار تشکیل شده می‌گردد.

3-5- انتخاب سیستم فعال کننده سطحی

یکی از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیر گذار بر امولسیون و در نتیجه شکل و اندازه نانو ذرات تولید شده، انتخاب مناسب از مواد فعال کننده سطحی است. از آنجا که هدف از ایجاد امولسیون افزایش سطح تماس

جذب رطوبت در آن به سرعت جمع آوری شده و در ظروف مناسب و محیط کاملاً خشک نگه داری شد.

3- نتایج و بحث

عوامل موثر بر تشکیل و پایداری امولسیون بسیار متنوع بوده و تغییر هر یک بر روی دیگری تأثیر متقابل دارد، لذا به منظور بهینه سازی فرایند تولید نانو ذرات به بررسی تأثیر عوامل مختلف پرداخته می‌شود [15].

3-1- انتخاب فاز آلی

فاز آلی مورد استفاده باید کاملاً آب گریز بوده و ترجیحاً حاوی گروه‌های قطبی آلی نباشد، از طرفی در طول انجام آزمایش به دلیل استفاده از همزن‌های دور بالا¹ و یا فراصوتی² و انجام کار مکانیکی توسط آن‌ها دمای محیط واکنش افزایش می‌یابد که می‌تواند منجر به تبخیر بخشی از فاز آلی گردد، لذا ترجیحاً بهتر است که دارای نقطه جوش نسبتاً بالا باشد. بنابراین ابتدا دو حلال آلی تولوئن و سیکلو هگزان به عنوان فاز آلی مورد استفاده قرار گرفت و پس از یکسری آزمایش اولیه تولوئن به عنوان فاز آلی مناسب انتخاب گردید. این مایع آلی علاوه بر در دسترس بودن، دارای نقطه جوش بالاتری (111°C) در مقایسه با سیکلو هگزان (72°C) می‌باشد. از آنجا که تولوئن نقطه جوش بالاتری دارد، در طول انجام واکنش کمتر تبخیر شده و در نتیجه نسبت مواد در امولسیون ثابت می‌ماند.

3-2- تعیین نسبت فاز آبی به فاز آلی

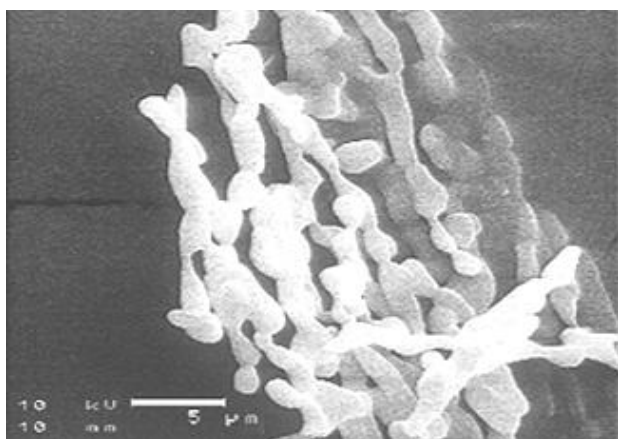
به منظور تعیین نسبت بهینه فاز آبی به فاز آلی، غلظت فاز آلی و فعال کننده محلول در آن ثابت در نظر گرفته شد و مقدار فاز آبی تغییر داده شد. روش کار به این صورت می‌باشد که محلول آمونیوم پرکلرات به صورت قطره قطره به وزن مشخصی از فاز روغن اضافه می‌گردد. افزایش محلول تا زمانی ادامه می‌یابد که امولسیون به حالت مناسب و پایدار خود می‌رسد. تشخیص نقطه پایداری امولسیون به طور چشمی صورت می‌گیرد. امولسیون در این نقطه به گونه‌ای است که با افزودن بیشتر محلول پرکلرات شکسته شده، به حالت دو فازی در می‌آید و کاهش شدید ویسکوزیته در محیط مشاهده می‌گردد.

3 - Homogenizer

1 - High Speed
2 - Ultrasonic

جدول 2- لیست فعال کننده‌های سطحی مورد استفاده.

ردیف	فعال کننده	علامت اختصاری
1	سدیم دودسیل بتزن سولفونات	SDBS
2	بیس 2- اتیل هگزیل سدیم سولفوکسینات	AOT
3	سدیم لوریل سولفات	SLS
4	گلیسریل مونو استئارات	GMS
5	کربوکسی متیل سلولز	CMC
6	پلی وینیل الکل	PVA
7	پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسی	HTPB
8	دی اکتیل آدیپات	DOA
9	ایزودسیل پلازگنات	IDP
10	پلی اکسی اتیلن لوریل (23) اتر	Brij 35
11	پلی اکسی اتیلن ستیل (10) اتر	Brij 56
12	پلی اتیلن گلاکول اکتیل فینیل اتر	TX-100
13	پلی اکسی اتیلن سوربیتان مونو اولئات	Tween 80



شکل 2- تصویر SEM نمونه بدون فعال کننده.

شکل (3) تصویر SEM نانو ذرات حاصله از امولسیون محلول آمونیوم پرکلرات/تولون/AOT را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصاویر مشخص می‌باشد، در نقاطی با تجمع و کلوخه شدن ذرات روبرو هستیم. این امر بیانگر این است که این فعال کننده‌ها به تنهایی مناسب نبوده و احتمالاً به کمک فعال کننده‌هایی نیاز دارند که از کلوخگی ذرات کاسته و ذرات را منفرد و مجزا گردانند.

گزارش شده است که ترکیباتی مانند CMC، POA، SLS و GMS می‌توانند به عنوان فعال کننده با پایدارتر کردن میکروامولسیون به کاهش اندازه ذرات کمک کنند [13]، ولی در این راستا آزمایشات صورت گرفته برای تهیه امولسیون پایدار در حضور

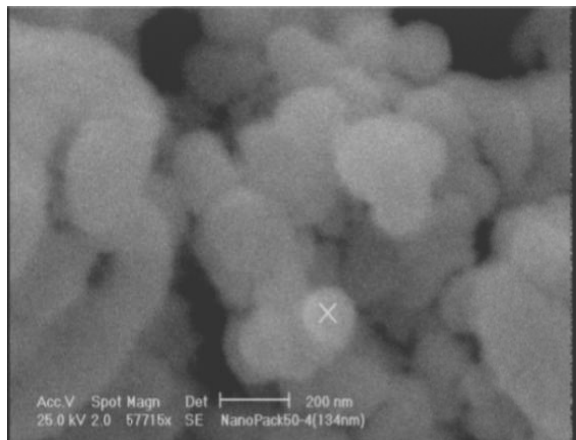
دو فاز آلی و آبی می‌باشد، استفاده از فعال کننده مناسب موجب سهولت این امر می‌گردد. این مواد علاوه بر تسهیل تشکیل امولسیون، نقش پایدارکنندگی آن را نیز به عهده دارند. به علاوه استفاده از پایدارکننده های یونی، امولسیون را به صورت الکترواستاتیکی پایدار می‌سازد. فعال کننده‌ها به ندرت به تنهایی استفاده می‌شوند و در عمل همواره به صورت مخلوط به کار می‌روند. مقدار فعال کننده بسته به نوع آن داشته و عموماً از 0/1 تا 1 درصد وزنی امولسیون می‌باشد [16].

برای تعیین مواد فعال سطحی بهینه جهت تهیه نانو ذرات آمونیوم پرکلرات به روش میکرو امولسیون ابتدا یک سری آزمایش با استفاده از مواد فعال سطحی منفرد به انجام رسید. لازم به ذکر است که در صورت عدم استفاده از فعال کننده سطحی، آمونیوم پرکلرات تولید شده به صورت توده‌های بلوری درشت و نامتوازن بدست می‌آید. جدول (2) لیست مواد فعال سطحی مورد استفاده در این تحقیق را ارائه می‌نماید.

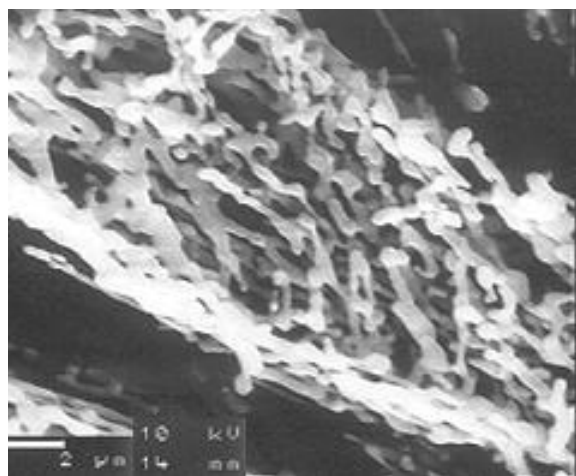
در شکل (2) تصویر SEM ذرات حاصله از آمونیوم پرکلرات بدون استفاده از ماده فعال کننده سطحی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد ذرات حاصل در حدود چندین میکرون بوده و به صورت توده‌ای می‌باشد. در منابع به ترکیبات غیر قطبی HTPB، DOA، IDP به صورت منفرد به عنوان فعال کننده سطحی و ترکیبات آنیونی به عنوان بزرگ‌ترین گروه فعال کننده سطحی مصرفی برای تولید میکروامولسیون اشاره شده است. متأسفانه امولسیون‌های تهیه شده با این ترکیبات در حضور آمونیوم پرکلرات ناپایدار بودند.

SDBS و AOT از فعال کننده‌های آنیونی می‌باشند که در زمینه مایسل معکوس مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات به ویژه به دلیل توانایی تشکیل مایسل معکوس در روغن‌های هیدروکربنی و همچنین توانایی حل نمودن مقدار زیادی آب در ساختار خود مورد توجه می‌باشند و در تهیه نانو ذرات با اندازه های مختلف استفاده گردیده‌اند [15].

در چندین آزمایش از فعال کننده‌های آنیونی AOT و SDBS استفاده گردید. نتایج نشان داد که حضور SDBS و AOT در میکروامولسیون AP منجر به شکست امولسیون و ناپایداری آن می‌گردد و ذرات حاصله از این میکروامولسیونها به شکل کروی تجمع شده بوده و عموماً بزرگ‌تر از 200 nm می‌باشند.

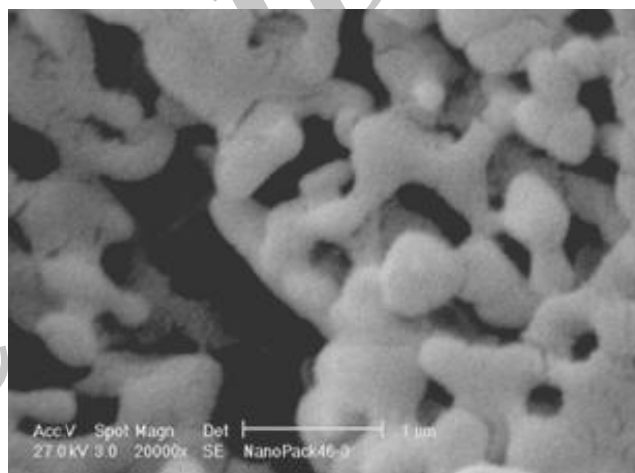


شکل 4- تصویر SEM نمونه با فعال کننده AOT-SLS و انجماد سریع.



شکل 5- تصویر SEM نمونه با فعال کننده Brij 35 و انجماد سریع.

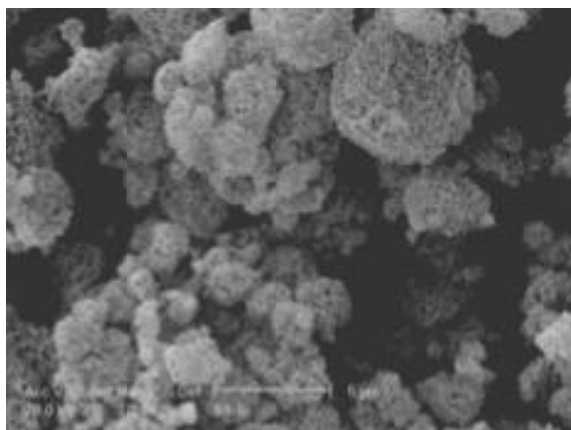
آمونیم پرکلرات به جز در مورد SLS نتایج مناسبی بدست نداد. نتایج حاصله از SEM نشان می‌دهد که حضور SLS در محیط در پراکندگی ذرات و کاهش کلوخه شدن موثر بوده است. این امر منجر گردید که SLS به عنوان کمک فعال کننده در ترکیب نهایی مورد استفاده قرار گیرد. شکل (4) اثر افزایش SLS را در ذرات حاصله از امولسیون محلول آمونیوم پرکلرات/تولون/AOT-SLS نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص می‌باشد در مقایسه با تصویر (3) ذرات از یکدیگر جدا شده و به شکل کروی نزدیک شده‌اند. همچنین اندازه ذرات به مقادیر حدود 100 میکرون میل نموده است.



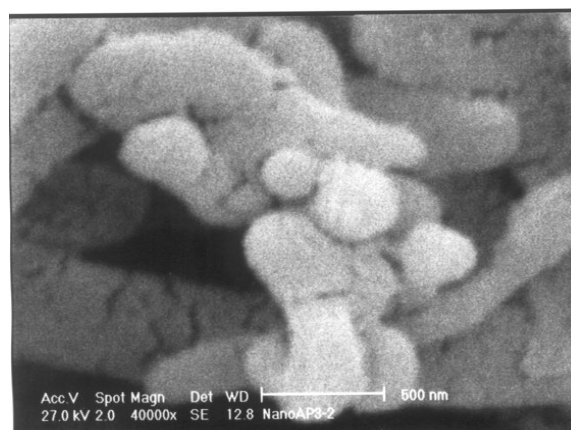
شکل 3- تصویر SEM نمونه با فعال کننده AOT و انجماد سریع.

با توجه به بعضی گزارشات موجود که در آن‌ها جهت تهیه نانو ذرات از سیستم مخلوط مواد فعال سطحی بهره گرفته شده بود [17 و 13]، برای تهیه نانوذرات آمونیوم پرکلرات نیز از یک سیستم مخلوط استفاده شد. به این منظور وبا تمرکز بر روی نتایج مربوط به مواد فعال سطحی غیر یونی و آنیونی چندین نمونه بر اساس اختلاط این دو گونه جهت تشکیل میکروامولسیون مورد بررسی قرار گرفت. در این مورد نیز در اغلب موارد ذرات حاصل دچار چسبندگی قابل ملاحظه‌ای بودند. برای مثال نمونه‌ای که شامل اختلاط آمونیوم پرکلرات/تولون/ Brij 35/AOT بود، ذراتی را به صورت چسبیده و متراکم بدست داد (شکل 6). مطالعات بیشتر نشان داد که گاهی اوقات امکان جداسازی ذرات از یکدیگر و حصول ذرات ریزتر با استفاده از مواد کمک فعال کننده‌ها وجود دارد.

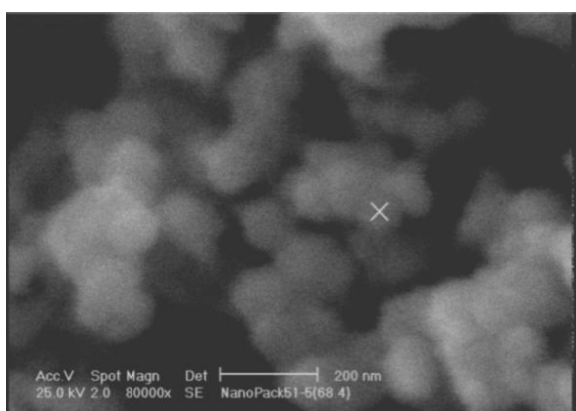
از طرف دیگر مواد فعال سطحی غیر یونی که فاقد بار الکتریکی هستند، به دلیل خواص منحصر به فرد خود از جمله غلظت بحرانی پایین در تشکیل مایسل، کارایی بالا در کاهش تنش سطحی و خواص انحلالی بهتر مورد توجه زیادی می‌باشند. همچنین با تغییر اندازه گروه هیدروفیلیک در این ترکیبات می‌توان به راحتی انحلال پذیری آن‌ها را تغییر داد. به همین منظور در این بخش نیز مواد فعال سطحی غیر یونی شامل Brij 35، Brij 56، TX-100 و Tween 80 جهت ایجاد میکروامولسیون مورد نظر قرار گرفت. لیکن نتایج نشان داد که نانو ذرات آمونیوم پرکلرات حاصل به صورت ذرات به یکدیگر چسبیده و رشته‌ای می‌باشد (شکل 5)، و در این مورد نیز این مواد فعال سطحی به تنهایی کارایی مناسب را جهت تهیه نانوذرات آمونیوم پرکلرات نشان نمی‌دهند.



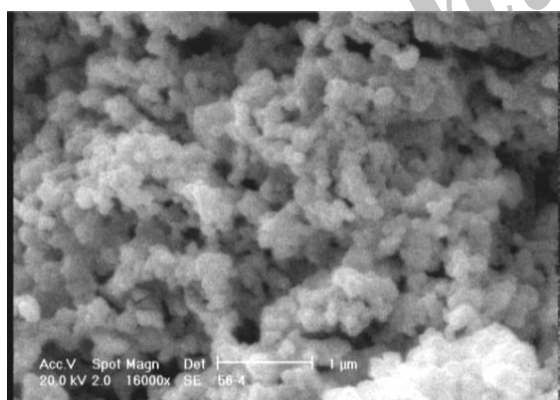
شکل 7 - تصویر SEM نمونه تهیه شده با AOT-SLS-Brij 35-CMC.



شکل 6 - تصویر SEM نمونه تهیه شده با فعال کننده Brij 35-AOT.



شکل 8 - تصویر SEM نمونه تهیه شده با Brij 35-AOT-SLS در انجماد سریع.



شکل 9 - تصویر SEM نمونه تهیه شده با Brij 56-AOT-SLS در انجماد سریع.

3-6- سرعت و ترتیب افزودن مواد

در حین تهیه نمونه‌ها ثابت شد که ترتیب ریختن فازها و سرعت ورود آن‌ها در پایداری امولسیون تأثیر گذار است. امولسیون تشکیل شده در مواردی که فاز روغن به تدریج در فاز آبی وارد می‌گردد، از نظر

به همین منظور تلاش شد تا از این مواد نیز برای تهیه نانوذرات آمونیم پرکلرات استفاده شود. در این مورد نتایج نشان داد که موادی مانند گلیسرین مونو استئارات (GMS) و کربوکسی متیل سلولز (CMC) در پایداری امولسیون، کاهش اندازه ذرات و پراکندگی آن‌ها تأثیر چندانی ندارد. ولی استفاده از CMC به عنوان کمک فعال کننده، ایجاد نانو ذراتی با ساختار بسیار متخلخل می‌نماید که در نمونه‌های دیگر مشاهده نشده است. این ذرات بسیار متخلخل بوده و دارای مساحت سطحی بسیار بالایی می‌باشند (شکل 7).

با توجه به تجربه کسب شده در یک سری آزمایش از سیستمی متشکل از مواد فعال سطحی یونی/غیر یونی/کمک فعال کننده جهت تهیه میکرو امولسیون استفاده شد. این سیستم با ایجاد میکروامولسیون پایدارتر موجب رسیدن به ذرات ریز تر و یکنواخت‌تری شد. در این زمینه دو سیستم Brij 56-AOT-SLS و Brij 35-AOT-SLS محصولات کروی و یکنواختی تولید نمودند. برای مثال تصویر SEM نانو ذرات آمونیم پرکلرات که با سیستم تولوئن/Brij 35-AOT-SLS تهیه شده است (شکل 8) نشان دهنده ذراتی یکنواخت با قطر کمتر از 100 nm می‌باشد.

همچنین تصویر SEM نانوذرات آمونیم پرکلرات تهیه شده با سیستم تولوئن/Brij 56-AOT-SLS نشان دهنده وضعیت مشابه نمونه قبل است اندازه ذرات در حدود 100 nm می‌باشد (شکل 9).

3-7- اثر میزان مواد فعال سطحی

در تهیه نمونه‌ها دو فاکتور مهم باید به صورت هم‌زمان در نظر گرفته می‌شد. فاکتور اول اینکه هر چه از مقدار ماده فعال سطحی بیشتری استفاده شود میکروامولسیون پایدارتری تشکیل شده و در نتیجه ذرات یکنواخت‌تر و کروی‌تری حاصل می‌گردد. اما فاکتور دوم این است که با افزایش میزان ماده فعال سطحی میزان خلوص محصول نهائی کاهش می‌یابد و آن را برای مصارف ویژه نامناسب می‌سازد. بنابراین یک سری امولسیون با استفاده از مقادیر متفاوتی از مواد فعال سطحی تهیه شد و کم‌ترین مقدار فعال کننده سطحی که امولسیون پایداری را تولید نماید تعیین گردید.

آزمایشات نشان داد که بهترین سیستم برای تهیه نانو ذرات آمونیوم پرکلرات شامل مجموع ترکیبات مواد فعال سطحی آنیونی، غیر یونی و کمک فعال کننده می‌باشد و همچنین به صورت ویژه مخلوط AOT-Brij 35-SLS مناسب‌ترین نانو ذرات را بدست می‌دهد، بنابراین به منظور تعیین مقدار بهینه این ترکیبات، میکروامولسیون‌هایی با درصدهای وزنی متفاوت از این مواد تهیه و نمونه‌های حاصله مورد بررسی SEM قرار گرفت. جدول (3) مشخصات و ترکیب درصد بهترین میکروامولسیون را نشان می‌دهد.

جدول 3- مقادیر بهینه مواد فعال سطحی و کمک فعال کننده سطحی در میکروامولسیون.

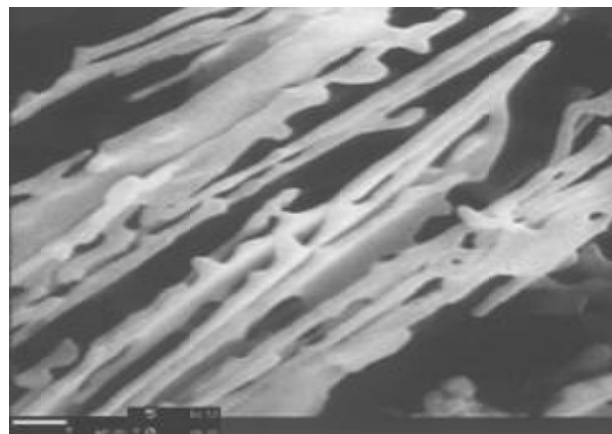
درصد وزنی در فاز آلی	فعال کننده و کمک فعال کننده	
0/7	AOT	آنیونی
0/35	Brij 35	غیر یونی
0/18	SLS	کمک فعال کننده

ذرات حاصل از این سیستم کروی بوده و دارای اندازه تقریباً یکسانی هستند، همچنین از پراکندگی کافی برخوردار می‌باشند که آن‌ها را برای مصارف بعدی مناسب می‌نماید.

3-8- اثر سرعت انجماد امولسیون

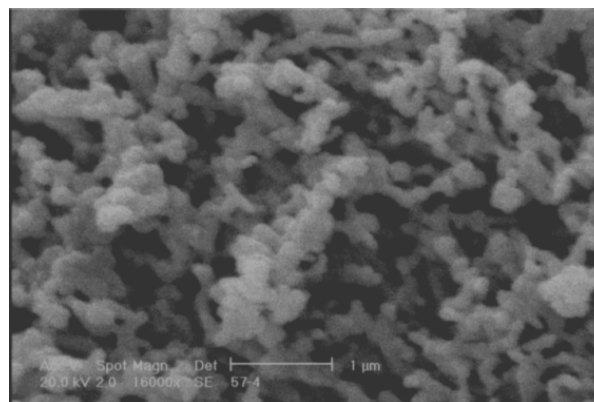
آزمایشات نشان می‌داد که سرعت انجماد میکروامولسیون هم تأثیر بسزایی در شکل ذرات حاصل خواهد داشت. تصاویر SEM حاصله از نمونه‌های تهیه شده به دو صورت انجماد کند و انجماد سریع نشان

ظاهری کاملاً با حالتی که فاز آبی به روغن اضافه می‌شود متفاوت است. این موضوع در واقع مربوط به تفاوت در اندازه ذرات و مورفولوژی آن‌ها می‌گردد. به عنوان مثال در شکل (10) تصویر SEM یک نمونه تهیه شده از امولسیون ناپایدار شامل فعال کننده‌های AOT-SDBS-SLS نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد محصول فرم رشته‌ای را دارا می‌باشد.



شکل 10- تصویر SEM نمونه با AOT-SDBS-SLS (امولسیون ناپایدار) انجماد سریع.

از طرف دیگر شکل (11) تصویر همین نمونه را در حالتی که امولسیون پایداری تشکیل شده است نشان می‌دهد.



شکل 11- تصویر SEM نمونه با AOT-SDBS-SLS (امولسیون پایدار) انجماد سریع.

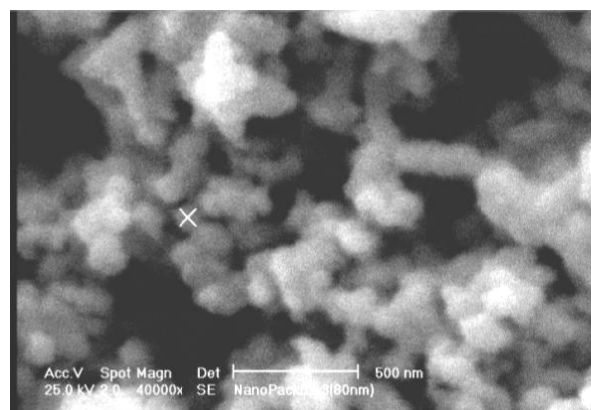
در این نمونه، پایداری امولسیون با تنظیم سرعت ورود مواد در امولسیون به صورت افزودن قطره قطره حاصل گردیده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این نمونه ذرات کروی می‌باشد.

است که آن را برای تشکیل ساختار مایسلی کروی مناسب می‌گرداند. در مرحله بعد به تجربه ثابت شد که افزایش فعال کننده غیر یونی به فعال کننده یونی فرایند اختلاط را سرعت بخشیده و میکروامولسیون پایدارتری حاصل می‌نماید، و حساسیت کمی به تغییرات دما دارد. با مقایسه تأثیر مواد در این مرحله این نتیجه حاصل می‌شود که گرچه کاهش کشش سطحی بین فازها باعث کاهش کار مکانیکی و سهولت فرایند اختلاط به میزان قابل توجهی می‌گردد، ولی کاهش کشش سطحی برای پایدار کردن میکروامولسیون کافی نیست و لازم است به پدیده‌های سطحی مهم موجود نظیر بارهای الکتریکی نیز توجه گردد. در این مرحله با توجه به نتایج حاصل از نمونه حاوی مواد فعال کننده یونی مشخص شد که وجود بارهای الکتریکی بر روی دو فاز جهت پایداری امولسیون در حالت مایع و در هنگام انجماد لازم است. بهترین نتیجه این قسمت مربوط به اختلاط مواد فعال سطحی آنیونی و غیر یونی نظیر AOT-Brij 35 بود.

از آنجا که عملکرد مواد فعال سطحی در میکروامولسیون با کاهش تنش سطحی در حد فاصل دو فاز بیان می‌گردد، ساختار مولکولی آن و نسبت اندازه بخش‌های آب دوست و چربی دوست در کارایی فعال کننده تعیین کننده خواهد بود. ناحیه‌ای که توسط هر مولکول اشغال می‌گردد با سطح مقطع زنجیر چربی دوست، و یا ناحیه‌ای که برای کنار هم قرار گرفتن سرهای هر گروه مورد نیاز می‌باشد تعیین می‌گردد. بنابراین بسته به اینکه فعال کننده‌ها به چه صورت کنار یکدیگر قرار می‌گیرند می‌تواند ساختار به هم فشرده یا گسسته‌ای را بوجود آورند.

زنجیره‌های بدون شاخه با سر بزرگ می‌توانند ساختار به هم فشرده‌تری را در مقابل زنجیرهای چربی دوست حجیم و پر شاخه به وجود آورند. در این حالت به نظر می‌رسد که حضور کمک فعال کننده با پر کردن فضاهای خالی بین مولکول‌های فعال کننده سطح یکنواخت‌تری ایجاد می‌کند و به مولکول‌های فعال کننده اجازه می‌دهد که به طور فشرده‌تری کنار یکدیگر قرار گیرند و در نتیجه باعث حلالیت بیشتر و پایداری میکروامولسیون شود که این مسئله در کروی شدن هر چه بیشتر محصول نهایی کمک شایانی می‌نماید.

داد که نمونه‌های تهیه شده به روش انجماد سریع کروی‌تر بوده و برای منظور این تحقیق مناسب‌تر می‌باشند (شکل 12). در مواردی که نمونه به کندی منجمد گردیده است ذرات درشت‌تر با اشکال ناهمگون و متفاوت دیده می‌شود (شکل 13).



شکل 12- تصویر SEM نمونه با فعال کننده SLS-AOT-Brij 35 در انجماد سریع.

استفاده از فعال کننده‌های آنیونی نشان داد که AOT قادر به ایجاد محصول یک دست و یکنواخت‌تری می‌باشد. رفتار این فعال کننده و اثر آن در محصول نهایی، نشان داد که این ماده قادر به ایجاد امولسیون پایدارتری نسبت به دیگر مواد فعال سطحی است.



شکل 13- تصویر SEM نمونه با فعال کننده Brij 35-AOT در انجماد با سرعت پایین.

AOT یکی از مرسوم‌ترین فعال کننده‌های آنیونی در مایسل‌های معکوس می‌باشد. سر قطبی کوچک این ترکیب به همراه گروه‌های انتهایی پر شاخه آن ساختاری گوه مانند به آن بخشیده

جدول 4- شرایط دقیق تولید نانوذرات آمونیوم پرکلرات از طریق میکروامولسیون - خشک کردن انجمادی.

درصد وزنی	ترکیب شیمیایی		فعال کننده	ترکیب
	AOT	آنیونی		
0/7 (در فاز آلی)	Brij 35	غیر یونی		
0/35 (در فاز آبی)	SLS	کمک فعال کننده		
0/18 (در فاز آبی)				
99/4	تولون		فاز آلی	
9%	محلول آمونیوم پرکلرات در آب		فاز آبی	
2/4	-		فاز آبی/فاز آلی	
28 °C			دمای تشکیل میکروامولسیون	
65000-135000rpm			دور همزن	
نیترژن مایع (-190 °C)			انجماد	
-35 °C تا +25 °C		دما	خشک کن انجمادی	
0/09-0/1 mmHg		فشار		
24 h		زمان اقامت		
ذرات کروی با ابعاد 40 -150 nm			SEM	
حداقل 94/4			خلوص (%)	
0/009			رطوبت (%)	

میکروامولسیون، دور هموزنایزر و شرایط خشک کن انجمادی بر طبق جدول (4) الزامی است. محصول حاصل با خلوص 94/4 الی 95/6 درصد بدست آمد که ناخالصی آن شامل حداکثر 0/01 درصد رطوبت و مابقی آن شامل افزودنی های جدول (4) می باشد.

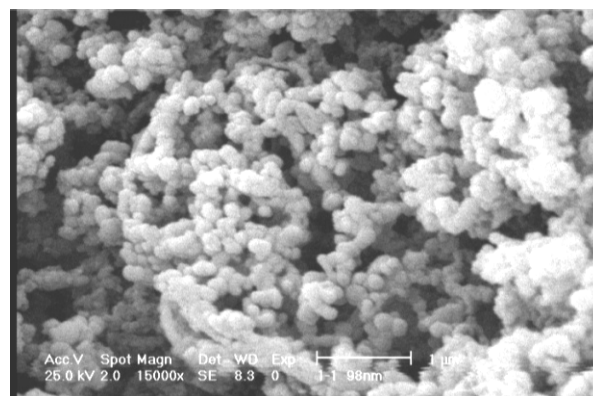
- تشکر و قدردانی

نویسنده مقاله حاضر، از پشتیبانی بی دریغ مرکز رشد فناوری نانو - موسسه آموزشی و تحقیقاتی صنایع دفاعی و پژوهشکده مهندسی سازمان فضایی ایران در انجام این کار تشکر می نمایند.

مراجع

- [1] Boyars, C.; Klager, K. "Propellants, Manufacturing Hazards and Testing."; American Chemical Society, Washington D.C., Publication No. 88, 1969.
- [2] Muthiah, R. M.; Krishnamurthy, V. N.; Gupta, B. R. "Rheology of HTPB Propellant, Effect of Solid Loading, Oxidizer Particle Size and Aluminum Content."; J. Appl. Poly. Sci. 1992, 44, 2043-2052
- [3] Kubota, N.; Kuwahara, T.; Miyazaki, S.; Uchiyama, K.; Hirata, N. "Combustion Wave Structure of Ammonium Perchlorate Composite Propellants."; J. Propul. Power 1986, 2, 296.

در این رابطه SLS این نقش را خوب بازی می کند. در شکل (14) تصویر بهترین نمونه تهیه شده که با شرایط جدول (4) تولید شده است نشان داده شده است.



شکل 14- تصویر SEM نمونه با فعال کننده SLS-AOT-Brij 35.

4- نتیجه گیری

در این تحقیق به منظور تهیه نانوذرات، میکروامولسیون از نمک آمونیوم پرکلرات در حضور مواد فعال سطحی تهیه و در حمامی از نیترژن مایع منجمد شده و با استفاده از تکنیک خشک کردن انجمادی به نانوذرات تبدیل گردید. نتایج آزمایش ها نشان داد که به منظور تهیه ذرات کروی با اندازه ذرات 40-150nm از آمونیوم پرکلرات وجود افزودنی های خاص و شرایط ویژه فرایندی شامل دمای تشکیل

- [10] Olt, R. L. "Method of Producing Fine Particle Ammonium Perchlorate."; US Patent 3,685,163, 1972.
- [11] Rogers, R. E.; Murphy, J. L. "Method of Making Ultra-Fine Ammonium Perchlorate Particles."; US Patent 3,819, 336, 1974.
- [12] ابراهیمی، افشین: "دستیابی به تکنولوژی تولید نمک‌های معدنی با ابعاد زیر میکرون " پروژه کارشناسی ارشد، 1376.
- [13] Hamza, H. A.; Anderson, N. E. "Characterization of Oil- in- Water Emulsions: An Evaluation of the Coulter Counter Technique."; International Symposium of Fine Particles Processing, 1980.
- [14] Ganguli, D. "Inorganic Particle Synthesis *via* Macro and Micro emulsions: A Micrometer to Nanometer Landscape."; Plenum Publishers, 2003, New York, pp. 21-54.
- [15] Tadors, T.; Izquierdo, P.; Esquena, J.; Solans, C., 2004, "Formation and Stability of Nanoemulsions."; *Advanced in Colloid and interface Science* 2004, 108-109, 303-318.
- [16] Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, J. "Recent Advances in liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles."; *Chem. Rev.* 2004, 104, 3893-3946.
- [17] Porras, M.; Solans, C.; Gonzalez, C.; Martinez, A.; Guinart, A.; Gutierrez, J. M. "Studies of Formation of W/O Nano-Emulsions."; *Colloids and Surfactants A: Physicochem. Eng. Aspects* 2004, 249, 115-118.
- [4] Jain, S.; Mehilal, M; Nandagopal, S.; Singh, P. P.; Radhakrishnan, K. K.; Bhattacharya, B. "Size and Shape of Ammonium Perchlorate and their Influence on Properties of Composite Propellant."; *Def. Sci. J.* 2009, 59, 294-299.
- [5] Price, E. W.; Sambamurthy, J. K.; Sigman, R. K.; Panyam, R. R. "Combustion of Ammonium Perchlorate Polymer Sandwiches."; *Combustion and Flame* 1986, 63, 381-413.
- [6] Kishore, K.; Prasad, G. "A Review of Decomposition/ Deflagration of Oxidizer and Binders in Composite Solid Propellants."; *Def. Sci. J.* 1979, 29, 39-54.
- [7] Muthaiah, R. M.; Verghese, T. L.; Rao, S. S.; Ninan, K. N.; Krishnamurthy, V. N. "Realization of an Eco-Friendly Solid Propellants Based on HTPB-HMX-AP System for Launch Vehicle Applications."; *Propell., Explos., Pyrotech.* 1998, 23, 90-93.
- [8] Engelen, K.; Lefebvre, M. H.; Hubin, A. "Properties of a Gas-Generating Composition Related to the Particle Size of the Oxidizer."; *Propell., Explos., Pyrotech.* 2002, 27, 290-299.
- [9] Sutton, G. P. "Solid Propellants in Rocket Propulsion Elements- An Introduction to the Engineering Rockets."; Edited by G. P. Sutton. Ed. 6, John Wiley & Sons Inc, California, 1992. pp.431-441.