

بررسی اثر نسبت NCO/OH بر خواص مکانیکی

ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109

محمدعلی دهنوی^{۱*}، آرمین حاجی بابا^۲، اکبر نسیمی سرای^۳

۱- استادیار ۳- کارشناس ارشد دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران

۲- دانشجوی دکترا دانشگاه صنعتی اصفهان

(تاریخ وصول: ۹۳/۰۵/۰۷، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۹/۲۳)

چکیده

هدف این مقاله بهبود خاصیت ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 می باشد. با توجه به تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل ($r=NCO/OH$) در تعیین خواص مکانیکی مواد منفجره پلاستیکی، در این تحقیق نمونه‌های مختلف با نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر ۱، ۰/۹۵، ۰/۸۵، ۰/۷۵ و ۰/۶۵ تهیه شده و تحت آزمون‌های کشش و سختی قرار گرفتند. نتایج آزمایشات نشان دادند که در نسبت $r=0.65$ و کمتر، پخت ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 به طور کامل انجام نمی‌گیرد. از طرفی با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 افزایش و میزان استحکام کششی و سختی آن کاهش پیدا می‌کند. میزان ازدیاد طول در شکست برای نمونه‌های با نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر ۱، ۰/۹۵، ۰/۸۵ و ۰/۷۵ به ترتیب ۸/۴۶، ۱۰/۹۹، ۱۱/۶۴ و ۲۶/۶۳ می‌باشد. نتایج آنالیزها نشان داد که نمونه PBXN-109، در نسبت $r=0.8$ نتیجه مناسبی برای هر دو ویژگی ازدیاد طول در شکست و استحکام کششی دارد.

واژه‌های کلیدی: مواد منفجره پلاستیکی، ازدیاد طول در شکست، خواص مکانیکی، PBXN-109.

Investigation of the Effect of NCO/OH on Mechanical Properties of PBXN-109

M. Dehnavi^{1*}, A. Hajibaba², A. Nasimi Saray¹

1- Imam Hossein University, Tehran

2- Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran,

(Received: 07/29/2014, Accepted: 12/14/2014)

Abstract

The aim of this research is improvement of elongation at break of PBXN-109 polymer bonded explosive. Due to the great effect of isocyanate/hydroxyl ratio ($r=NCO/OH$) on the mechanical properties of plastic bonded explosives, the samples of PBXN-109 with different r -values of 1, 0.95, 0.85, 0.75 and 0.65 were prepared and analyzed by hardness and tensile tests. The results show that sample with r -value of 0.65 does not cure, completely. Besides, with decrement of r -value, the elongation at break of PBXN-109 increases, and tensile strength and stiffness decrease. The results of elongation at break for samples containing r -values of 1, 0.95, 0.85 and 0.75 are 8.46, 10.99, 11.64 and 26.63, respectively. According to this research, PBXN-109 with the r -value of 0.8 indicates satisfactory elongation at break and tensile strength.

Keywords: Plastic Bonded Explosives, Elongation at Break, Mechanical Properties, PBXN-109.

* Corresponding Author E-mail: mdehnavi@iust.ac.ir

۱- مقدمه

هیدروکسیل در دو انتهای آن قرار گرفته است. این پلیمر که در خانواده پلی‌ال‌ها قرار دارد، با دی‌ایزوسیانات واکنش داده و تولید پلی‌یورتان نماید. پلی‌بوتادی‌ان دارای گروه‌های انتهایی هیدروکسیل در پیشرانده‌های مرکب به عنوان یک بایندر متداول استفاده می‌شود. زنجیر پلی‌بوتادی‌ان میزان انرژی چسبندگی بیشتر و خواص مکانیکی بهتری نسبت به بایندهای دیگر مثل پلی‌وینیل‌کلراید فراهم می‌کند. گر انرژی کم این پیش پلیمر جهت استفاده بار جامد بالا (سوخت و اکسیدکننده) مطلوب است [۱۰].

جدول ۱- ترکیب درصد ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 مطابق با استاندارد (r=1) [۹].

درصد وزنی	اجزای تشکیل دهنده
۶۴	سیکلوتری‌متیل‌تری‌نیتروآمین (RDX)
۲۰	پودر آلومینیوم
۷/۳۴	پلی‌بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل
۷/۳۴	دی‌اکتیل‌آدیپات
۰/۱	آنتی‌اکسیدان
۰/۲۶	عامل پیوندی (DHE ^۶)
۰/۰۲	کاتالیزگر پخت (TBP ^۷)
۰/۹۴	عامل پخت ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI)

یکی از ویژگی‌های مشخص مواد منفجره پلاستیکی که در آن‌ها از بایندر یورتانی استفاده شده است، بهبود و کنترل خواص نهایی با تغییر ترکیب درصد فرمولاسیون می‌باشد [۱۱]. از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر خواص مکانیکی این بایندها، نسبت گروه‌های ایزوسیانات به گروه هیدروکسیل است که با نماد (NCO/OH) r-value مشخص می‌گردد [۱۲]. سکار و همکارانش [۱۳، ۱۱] در تحقیقات خود نشان دادند که افزایش نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل سبب افزایش درصد شبکه‌ای شدن پلی‌بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و در نتیجه افزایش سفتی آن می‌شود. هوآنگ و همکارانش [۱۴] بر تأثیر ساختار روی خواص کششی پلی‌یورتان‌های بر پایه پلی‌بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل مطالعه کردند. آن‌ها در مطالعات خود نشان دادند که با افزایش درصد قسمت‌های سخت زنجیر یورتانی تنش در شکست افزایش و ازدیاد طول در شکست کاهش می‌یابد. کاملاً مشخص است که افزایش درصد قسمت‌های سخت زنجیر که تحت عنوان شبکه یورتانی شناخته می‌شود به افزایش سفتی نمونه حاصله کمک می‌کند. همچنین در تحقیقات خود نشان دادند که نوع عامل پخت نیز بر ایجاد شبکه یورتانی و افزایش استحکام محصول نهایی بسیار تأثیرگذار است.

بررسی خواص مکانیکی یکی از روش‌های مهم در تعیین خواص نهایی یک پلیمر یا آمیزه پلیمری می‌باشد. دانشمندان زیادی در مطالعات خود از ویژگی‌های مکانیکی (استحکام کششی، ازدیاد طول در شکست، مدول و غیره) در تعیین خواص و کاربرد نهایی پلیمرها استفاده کرده‌اند [۴-۱]. با توجه به این نکته که بایندر مواد منفجره پلاستیکی^۱ (PBX) را سیستم‌های پلیمری تشکیل می‌دهند، بررسی ویژگی‌های مکانیکی این مواد تأثیر زیادی در تعیین کاربرد نهایی آن‌ها دارد.

مواد منفجره پلاستیکی به عنوان موادی با حساسیت کمتر، طول عمر^۲ بیشتر و آسیب‌پذیری پایین در برابر انفجار القایی^۳ شناخته می‌شوند [۵]. همچنین مواد منفجره پلاستیکی پایداری حرارتی بالاتر و کاهش حجم^۴ بسیار کمتری از خود نشان می‌دهند [۶]. مواد منفجره پلاستیکی نسبت به مواد منفجره متداول دارای استحکام مکانیکی بالاتر، پایداری حرارتی بهتر و کاربردهای بیشتر می‌باشند. ضمناً تولید و ایمنی مواد منفجره پلاستیکی از مواد منفجره معمولی بالاتر است. یکی از قسمت‌های مهم مواد منفجره پلاستیکی، سیستم بایندر می‌باشد. یک بایندر با مدول الاستیک بالا مانند یک ضربه‌گیر برای ذرات منفجره عمل می‌کند و حساسیت آن‌ها به ضربه و شوک را کاهش می‌دهد [۷ و ۸]. بایندر این مواد معمولاً پلیمرهای لاستیکی هستند که همراه با آن‌ها از پایدارکننده نیز استفاده می‌شود. وظیفه این پایدارکننده جلوگیری از اکسیداسیون پلیمر لاستیکی و تخریب فیزیکی فرمولاسیون است [۷].

از آنجایی که در این مقاله راجع به خواص مکانیکی ماده منفجره پلاستیکی PBX- N109 تحقیق و مطالعه صورت گرفته است، ابتدا اجزای تشکیل‌دهنده این ماده معرفی می‌شود. قسمت پلیمری این ماده منفجره از پلی‌بوتادین دارای گروه‌های انتهایی هیدروکسیل^۵ (HTPB) تشکیل شده است. جدول (۱) اجزاء و نسبت وزنی مواد بکار رفته در PBXN-109 مطابق با استاندارد را نشان می‌دهد [۹].

در این فرمولاسیون از دی‌متیل‌هیدانتیون^۶ (DHE) به عنوان عامل پیوندی بین اجزاء، تری‌فنیل‌بیس‌موث^۷ (TBP) به عنوان کاتالیزگر پخت و ایزوفورن دی‌ایزوسیانات^۸ (IPDI) به عنوان عامل پخت استفاده شده است. عامل پخت پلی‌بوتادین دارای گروه‌های انتهایی هیدروکسیل از خانواده ایزوسیانات‌ها یا دی‌ایزوسیانات‌ها می‌باشد که IPDI در خانواده دی‌ایزوسیانات‌ها قرار می‌گیرد. الاستومر پلی‌بوتادین دارای گروه‌های انتهایی هیدروکسیل یک نوع پلی‌بوتادی‌ان است که گروه عاملی

- 1- Plastic (Polymer) Bonded Explosive
- 2- Shelf Life
- 3- Sympathetic Detonation
- 4- Shrinkage
- 5- Hydroxyl Terminated Polybutadiene
- 6- Dimethyl Hydantoin
- 7 Triphenyl Bismuth
- 8 Isophorone Diisocyanate

9- Dimethyl Hydantoin
10- Triphenyl Bismuth

قسمت‌های سخت و نرم زنجیر یورتانی از فاکتورهای بسیار مهم در تعیین و بهبود خواص مکانیکی این مواد می‌باشد. یکی از مشکلات ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 ازدیاد طول در شکست پایین آن می‌باشد. لذا هدف از انجام این پروژه تحقیقاتی مطالعه اثر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل (NCO/OH) بر روی خواص مکانیکی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 می‌باشد. در این تحقیق مقدار بهینه نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل که در آن ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 ازدیاد طول در شکست مناسب به همراه استحکام کششی قابل قبولی را دارد، مشخص شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

به منظور تهیه ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 از پلی‌بوتادی‌ان با گروه هیدروکسیل انتهایی (HTPB)، دی‌اکتیل‌آدیپات (DOA)، ۵،۵-دی‌متیل ۴،۳-دی‌هیدروکسی هیدانتوین (DHE)، آنتی‌اکسیدان (AO)، تری‌فنیل بیسموت، آلومینیوم، RDX و ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI) استفاده شد. آزمون خواص مکانیکی توسط دستگاه کشش Hegwald&Peschke، مدل 50N ساخت کشور آلمان به انجام رسید.

۲-۲- تهیه فرمولاسیون

تهیه فرمولاسیون PBXN-109 شامل سه مرحله اصلی اختلاط^۳، ریخته‌گری^۴ و پخت^۵ است. مخلوط کردن اجزاء ماده منفجره PBXN-109 در یک مخلوط‌کن عمودی از نوع سیاره‌ای دوتایی^۶ انجام گرفت. در مرحله اختلاط ابتدا پلی‌بوتادی‌ان با گروه هیدروکسیل انتهایی، دی‌اکتیل‌آدیپات، ۵،۵-دی‌متیل ۴،۳-دی‌هیدروکسی هیدانتوین، آنتی‌اکسیدان و تری‌فنیل بیسموت در مخلوط‌کن با هم مخلوط شدند. سپس پودر آلومینیوم به این مخلوط اضافه شد. در مرحله بعد RDX و در آخر عامل پخت ایزوفورن دی‌ایزوسیانات به مخلوط اضافه گردید. مخلوط تهیه شده تحت شرایط خلاء به داخل قالب ریخته شد. زمان ریخته‌گری تابعی از اندازه و تعداد قالب‌هایی است که باید پر شوند و معمولاً در محدوده ۱۰-۳۰ min می‌باشد. عمل پخت ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 در قالب‌ها، در دمای ۶۰ °C و به مدت ۷ روز انجام گرفت.

بدین ترتیب که ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) سبب ازدیاد طول در شکست بیشتر و استحکام کششی کمتر شده و متیل‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات (MDI) سبب ازدیاد طول در شکست کمتر و استحکام کششی بیشتر می‌گردد. همچنین این محققین به مطالعه تأثیر نسبت گروه ایزوسیانات به هیدروکسیل بر روی خواص نهایی پلی‌یورتان‌ها پرداختند. آن‌ها در مطالعات خود نشان دادند هنگامی که این نسبت از عدد یک بزرگ‌تر باشد ($NCO/OH \geq 1$) شبکه سه بعدی از پیوندهای یورتانی و بی‌اوره^۱ در ساختار پلی‌یورتان شکل می‌گیرد که این موضوع سبب افزایش استحکام آن و از طرفی کاهش ازدیاد طول در شکست می‌شود [۱۴ و ۱۳]. افزایش شبکه‌های یورتانی سبب افزایش قسمت‌های سخت زنجیر شده و بدین ترتیب باعث افزایش تنش در شکست و کاهش کرنش (ازدیاد طول) در شکست می‌گردد. این محققین نشان دادند که با افزایش نسبت گروه ایزوسیانات به هیدروکسیل شاخص پیوند هیدروژنی^۲ (HBI) و دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌یورتان افزایش می‌یابد. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌یورتان در ارتباط مستقیم با افزایش شبکه‌ای شدن در اثر افزایش نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل می‌باشد. وینگ‌بورگ و همکارانش [۱۵] نیز در مطالعات خود مشخص ساختند که استفاده از $H_{12}MDI$ به عنوان عامل پخت سبب ایجاد بیشترین استحکام کششی و استفاده از IPDI به عنوان عامل پخت سبب بیشترین ازدیاد طول می‌گردد. آلان و همکارانش [۱۶] نشان دادند در صورتی که نسبت گروه ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر ۰/۸۵ باشد تقریباً ازدیاد طول در شکست پلی‌یورتان بر پایه پلی‌بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل، بیشترین مقدار خود را دارا می‌باشد. هوانگ و همکارانش [۱۰] به بررسی خواص مکانیکی غشاهای پلی‌یورتانی بر پایه پلی‌بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل پرداختند. آن‌ها نشان دادند که با افزایش نسبت گروه ایزوسیانات به هیدروکسیل، مدول و استحکام کششی به عنوان معیاری از سفتی زنجیره‌ها افزایش می‌یابد. با افزایش این نسبت درصد قسمت‌های سخت زنجیر بیشتر شده که این موضوع به افزایش سفتی نمونه‌ها کمک می‌کند. آن‌ها نشان دادند با افزایش نسبت گروه ایزوسیانات به هیدروکسیل از ۱ تا ۱/۳، ازدیاد طول در شکست افزایش می‌یابد، اما با افزایش این نسبت از ۱/۳ تا ۱/۵ ازدیاد طول در شکست کاهش شدیدی پیدا می‌کند. مطالعات انجام گرفته نشان می‌دهد که پارامترهای زیادی بر خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه پلی‌بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و متعاقباً مواد منفجره پلاستیکی بر پایه این نوع پلی‌یورتان‌ها تأثیر می‌گذارد. در مطالعات انجام گرفته نشان داده شد که نوع ایزوسیانات، تعداد مول دی‌اُل پلی‌بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل، نسبت گروه ایزوسیانات به هیدروکسیل و درصد

3- Mixing
4- Casting
5- Curing
6- Double Planetary

1- Biuret
2- Hydrogen Bonding Index

۳-۲- طراحی آزمایش‌ها

برای محاسبه نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل در ابتدا باید مشخص شود که در مواد HTPB و DHE چه مقدار گروه هیدروکسیل فعال و در IPDI چه مقدار گروه ایزوسیانات وجود دارد. این مقادیر از روی اکی‌والان هر کدام از مواد مذکور محاسبه خواهد شد. در این تحقیق اکی‌والان HTPB برابر $1219/5 \text{ g/eq}$ ، اکی‌والان IPDI برابر $112/47 \text{ g/eq}$ و اکی‌والان DHE برابر $112/2 \text{ g/eq}$ است. همچنین عامل پیوندی DHE دارای عدد هیدروکسیل 500 mg KOH/g می‌باشد. برای محاسبه نسبت $r = \text{NCO/OH}$ می‌توان از معادلات زیر کمک گرفت [۱۷]:

$$X_1 = \frac{(Eq)(Y)(r)}{E_p} \quad (1)$$

$$X_2 = \frac{(Eq)(Z)(Ohp)(r)}{(56.1 \text{ mg} \frac{\text{KOH}}{\text{eq}})(1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}})} \quad (2)$$

در معادلات فوق X_1 و X_2 مقادیر درصد وزنی IPDI است که به ترتیب با HTPB و DHE واکنش می‌دهد. اگر ترکیب درصد IPDI را با N نشان دهیم $X_1 + X_2 = N$ خواهد بود. در معادلات ۱ و ۲ Eq بیانگر اکی‌والان IPDI و E_p بیانگر اکی‌والان HTPB می‌باشد. همچنین پارامتر r نسبت NCO/OH ، Y درصد وزنی HTPB، Z درصد وزنی DHE و Ohp عدد هیدروکسیل DHE را نشان می‌دهد.

در فرمولاسیون مرجع (جدول ۱) که نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل در آن برابر ۱ می‌باشد ($r=1$)، مقادیر $X_1=0.722N$ و $X_2=0.277N$ خواهد بود. با توجه به ثابت بودن ترکیب درصد مواد دیگر در فرمولاسیون ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109، برای محاسبه مقادیر IPDI، DHE و HTPB (N ، Z و Y) علاوه بر معادلات ۱ و ۲ معادله دیگری مورد نیاز است (معادله ۳).

$$N + Y + Z = 8.5525 \quad (3)$$

معادله ۳ نشان می‌دهد که جمع مقادیر ترکیب درصد‌های IPDI، DHE و HTPB برای هر نسبتی از r برابر $8/5525$ می‌باشد. با توجه به معادلات ۱ تا ۳ و محاسبات انجام گرفته، فرمولاسیون هر نمونه با نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل متفاوت، در جدول (۲) مشخص شده است.

جدول ۲- فرمولاسیون نمونه‌های PBXN-109 با نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل متفاوت.

دیگر اجزای تشکیل دهنده	$r=0.65$	$r=0.75$	$r=0.85$	$r=0.95$
پلی‌بوتادین با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل	٪/۷۱ ۶۴	٪/۷۱ ۵۸	٪/۷۱ ۵۳	٪/۷۱ ۴۵
عامل پیوندی (DHE)	٪/۰۲۷	٪/۰۲۴	٪/۰۲۵	٪/۰۲۵
عامل پخت (IPDI)	٪/۰۱ ۶۴	٪/۰۱ ۷۳	٪/۰۱ ۷۷	٪/۰۱ ۸۵

* در کلیه فرمولاسیون‌ها از ۶۴٪ RDX، ۲۰٪ پودر آلومینیوم، ۷۳٪ دی‌اکتیل ادیپات، ۱۰٪ انتی‌اکسیدان و ۰/۰۲٪ کاتالیزگر پخت (TBP) استفاده شده است.

به منظور بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های PBXN-109 با نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل متفاوت، از آزمون کشش و سختی استفاده شد. سختی نمونه‌ها در مقیاس Shore A و از ۱۰ قسمت مختلف هر نمونه مورد بررسی قرار گرفت. به منظور انجام تست کشش نیز دمیل‌هایی مطابق استاندارد JANAF تهیه شدند. این دمیل‌ها در دمای $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ، رطوبت نسبی $5 \pm 45 \%$ و سرعت کشش 49 mm/min تحت کشش قرار گرفتند. برای انجام تست کشش نیز ۳ بار تکرار از هر نمونه انجام پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

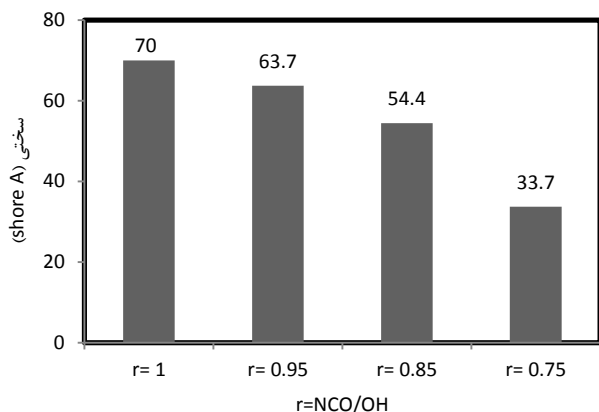
۳-۱- تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل بر ازدیاد طول در شکست PBXN109

شکل (۱) تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل ($r = \text{NCO/OH}$) بر ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 را نشان می‌دهد. آزمون کشش برای هر نمونه با ۳ بار تکرار به انجام رسیده و مقادیر گزارش شده، مقادیر میانگین می‌باشند. اولین نکته‌ای که در شکل (۱) مشاهده می‌شود این است که نسبت $r=0/65$ از بین نتایج حذف شده است. دلیل این موضوع آن است که در نمونه PBXN-109 با نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر $0/65$ پخت به صورت کامل صورت نگرفته است. از این رو این نمونه از بین نمونه‌های موجود حذف گردیده است. نکته قابل توجه دیگر اینکه با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 افزایش می‌یابد. همان‌گونه که مشخص است با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل به $0/75$ ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 حدود $2/14$ برابر شده است. چنین روندی در مطالعات هوآنگ و همکارانش [۱۴] نیز مشاهده می‌شود. افزایش میزان ازدیاد طول در شکست با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل، از کاهش میزان شبکه‌ای شدن زنجیره‌ها پلی‌یورتانی و کاهش قسمت‌های سخت زنجیر ناشی می‌شود. هوآنگ و همکارانش [۱۴] نیز نشان دادند با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل در فیلم‌های پلی‌یورتانی، شاخص پیوند هیدروژنی^۱ (HBI) کاهش می‌یابد که این موضوع در ارتباط مستقیم با کاهش میزان شبکه‌ای شدن زنجیره‌ها می‌باشد. همان‌طور که می‌دانیم کاهش میزان شبکه‌ای شدن و کاهش قسمت‌های سخت زنجیر در پلی‌یورتان‌ها سبب کاهش استحکام و سفتی این مواد می‌شود. از این رو باید توجه داشت که رویکرد افزایش ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 سبب افت شدید استحکام این ماده نشود. بدین منظور در قسمت‌های بعد تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل بر روی استحکام و سختی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

هیدروکسیل، اگرچه سبب افزایش قابل ملاحظه ازدیاد طول در شکست PBXN-109 شده است اما استحکام کششی این ماده را به شدت کاهش داده است. همچنین ذکر شد که در نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر 0.65 ($r=0.65$) پخت ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 به صورت کامل صورت نگرفته است. مطالب ذکر شده نشان می‌دهد که برای نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل یک مقدار بهینه وجود دارد که در قسمت‌های بعد راجع به آن بحث صورت خواهد گرفت.

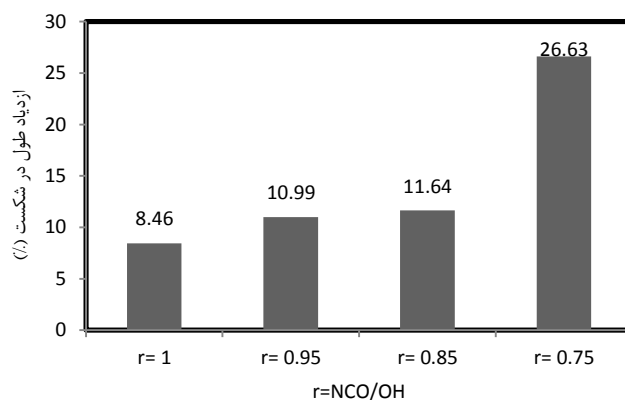
۳-۳- تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل بر سختی PBXN-109

یکی دیگر از پارامترهای موثر در تعیین خواص مکانیکی مواد پلیمری آزمون سختی می‌باشد [۱۸ و ۱۹]. در این قسمت اثر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل بر سختی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 مورد بررسی قرار خواهد گرفت. شکل (۳) تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل بر سختی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 را نشان می‌دهد. آزمون سختی از ۱۰ قسمت مختلف از هر نمونه انجام شده است و مقادیر گزارش شده، مقادیر میانگین می‌باشند.



شکل ۳- تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل ($r=NCO/OH$) بر سختی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109.

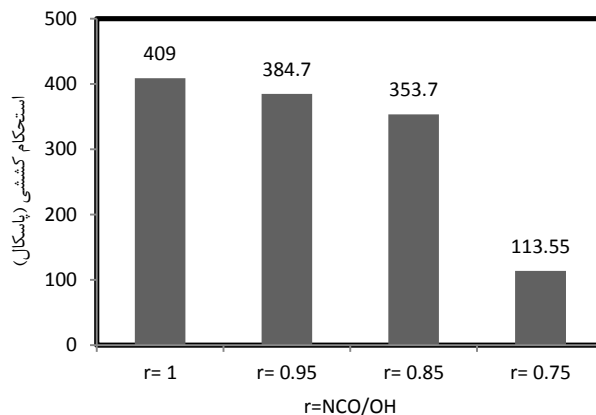
همان‌طور که مشاهده می‌گردد با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل میزان سختی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 کاهش می‌یابد، اما نکته‌ای که در این آزمون نیز مشخص است این است که در نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر 0.75 ($r=0.75$) میزان سختی در shore A ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 بیش از ۲ برابر کاهش پیدا کرده است. اگرچه در نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر 0.75 ماده منفجره مذکور بیشترین مقدار ازدیاد طول در شکست را دارا می‌باشد اما سختی و استحکام کششی آن به شدت افت پیدا کرده است. بنابراین باید یک نقطه بهینه را پیدا کرد که در آن نقطه افزایش ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 با افت منطقی در استحکام مکانیکی همراه باشد.



شکل ۱- تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل ($r=NCO/OH$) بر ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109.

۳-۲- تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل بر استحکام کششی PBXN-109

تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل ($r=NCO/OH$) بر استحکام کششی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 در شکل (۲) نشان داده شده است. در این شکل مشخص است که با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل، استحکام کششی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 کاهش می‌یابد. همان‌طور که در قسمت ۴-۱ نیز توضیح داده شد با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل میزان شبکه‌ای شدن زنجیرهای یورتانی کاهش یافته که نتیجه آن کاهش میزان استحکام کششی ماده PBXN-109 می‌باشد.



شکل ۲- تأثیر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل ($r=NCO/OH$) بر استحکام کششی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109.

نکته مهمی که در شکل (۲) وجود دارد این است که با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل از ۱ به 0.75 میزان استحکام کششی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 حدود 72.2% کاهش پیدا کرده است. این کاهش در میزان نسبت گروه‌های ایزوسیانات به

۴- نتیجه‌گیری

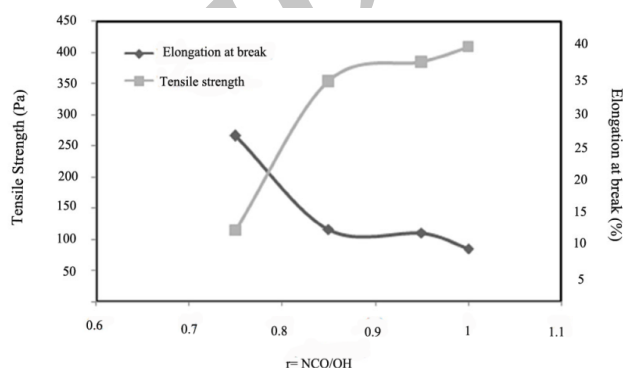
در این تحقیق، اثر نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل بر خواص مکانیکی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109، با هدف افزایش ازدیاد طول در شکست این ماده، مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده در این تحقیق، در نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر $0/65$ ($r=0.65$) و کمتر، پخت ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 به صورت کامل صورت نمی‌گیرد. نتایج آزمون کشش نشان دادند که با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل تا $0/75$ ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 افزایش و استحکام کششی آن کاهش می‌یابد. نتایج آزمون سختی نیز مشخص کردند که با کاهش نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل تا $0/75$ میزان سختی PBXN-109 کاهش پیدا می‌کند. موضوع بسیار مهم اینکه در نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر $0/75$ ، با اینکه ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 بسیار افزایش پیدا کرده است اما استحکام کششی و سختی این ماده به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا کرده‌اند. آنالیز نتایج حاصل از ازدیاد طول در شکست، استحکام کششی و سختی نشان داد که در نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر $0/8$ ($r=0.8$) ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 بهترین عملکرد را از نقطه نظر خواص مکانیکی داراست.

مراجع

- [1] Diao, J.; Zhang, J.; Zhao, Q.; Yang, H. "Mechanical Properties and Morphology of Blends of Hyperbranched Polymer with Polypropylene and Poly(Vinyl Chloride)"; Iranian Polym. J. 2006, 15, 91-98.
- [2] Perez, L. D.; Zuluaga, M. A.; Kyu, T.; Mark, J. E.; Lopez, B. L. "Preparation, Characterization, and Physical Properties of Multiwall Carbon Nanotube/Elastomer Composites"; Polym. Eng. Sci. 2009, 49, 866-874.
- [3] Liu, Z.; Zhu, X.; Wu, L.; Li, Y.; Qi, Z.; Choi, C.; Wang, F. "Effects of Interfacial Adhesion on the Rubber Toughening of Poly(Vinyl Chloride)"; Polymer 2001, 42, 737-746.
- [4] Lu, L.; Zhou, Z.; Wang, S.; Zhang, Y. "Reinforcement of Styrene-Butadiene-Styrene Tri-Block Copolymer by Multi-Walled Carbon Nanotubes Via Melt Mixing"; Carbon 2007, 45, 2621-2627.
- [5] Kumar, A. S.; Rao, V. B.; Sinha, R. K.; Rao, A. S. "Evaluation of Plastic Bonded Explosive (PBX) Formulations Based on RDX, Aluminum, and HTPB for Underwater Applications"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2010, 35, 359 - 364.
- [6] Anderson, E. "Explosives, Tactical Missile Warheads"; American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., Washington, DC 1993, 155, p. 113.
- [7] Agrawal, J. P. "High Energy Materials: propellants, Explosives and Pyrotechnics"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, p. 495.
- [8] Sandusky, H. W. "Shock Sensitivity of PBXN-109 When Containing Different RDX Fills Without and With Aging";

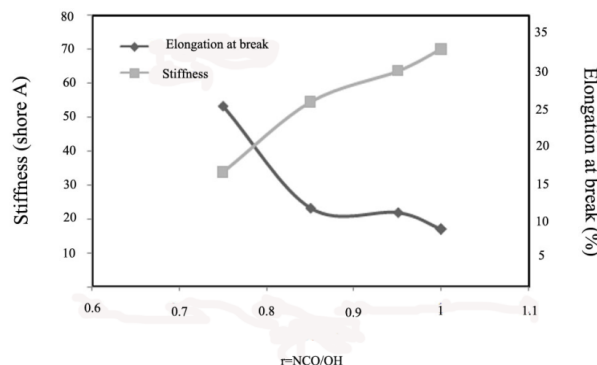
۴-۳- تعیین مقدار بهینه نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل در PBXN-109

به منظور تعیین نقطه بهینه خواص مکانیکی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 نمودارهای ازدیاد طول در شکست و استحکام کششی و همچنین ازدیاد طول در شکست و سختی با یکدیگر قطع داده شده و به ترتیب در شکل‌های (۴) و (۵) نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که در شکل (۴) مشخص است منحنی‌های ازدیاد طول در شکست و استحکام کششی یکدیگر را در نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر $0/8$ ($r=0.8$) قطع نموده‌اند. در این نسبت، از روی نمودار میزان استحکام کششی تقریباً 210 Pa و ازدیاد طول در شکست حدود 21% قرائت می‌شود. این مقادیر برای استحکام کششی و ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 کاملاً مناسب می‌باشند.



شکل ۴- مقادیر استحکام کششی و ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 بر حسب نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل.

شکل (۵) نیز نقطه برخورد منحنی‌های ازدیاد طول در شکست و سختی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 را نشان می‌دهد. در این شکل نیز مشخص است که در نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر $0/8$ ($r=0.8$) دو منحنی یکدیگر را قطع نموده‌اند. در این نسبت سختی در واحد shore A حدود ۴۵ است که این میزان نیز برای سختی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 قابل قبول است.



شکل ۵- مقادیر سختی و ازدیاد طول در شکست ماده منفجره پلاستیکی PBXN-109 بر حسب نسبت گروه‌های ایزوسیانات به هیدروکسیل.

- [14] Huang, S. L.; Lai, J. Y. "Structure-Tensile Properties of Polyurethanes"; *Eur. Polym. J.* 1997, 33, 1563-1567.
- [15] Wingborg, N. "Increasing the Tensile Strength of HTPB with Different Isocyanates and Chain Extenders"; *Polym. Testing* 2002, 21, 283-287.
- [16] Allan, W. D. "HTPB polymer improvement"; Prepared for Air Force Rocket Propulsion Laboratory, NTIS (National Technical Information Service), 1972.
- [17] Military Specification Explosive, Plastic bonded, Cast PBXN-109, Page 16, 5 January 1995.
- [18] Hajibaba, A.; Naderi, G.; Ghoreishy, M. H. R.; Bakhshandeh, G. H.; Razavi- Nouri, M.; "Effect of Single- Walled Carbon Nanotube on Morphology and Mechanical Properties of NBR/PVC Blends"; *Iranian Polym. J.* 2012, 21, 505-511.
- [19] Hajibaba, A.; Naderi, G.; Esmizadeh, E.; Ghoreishy, M. H. R. "Morphology and Dynamic-Mechanical Properties of PVC/NBR Blends Reinforced with Two Types of Nanoparticles"; *J. Compos. Mater.* 2014, 48, 131-141.
- Naval Surface Warfare Center Indian Head Division, IHTR 3217, 2011.
- [9] Daniel, M. A. "Polyurethane Binder Systems for Polymer Bonded Explosives"; Weapons Systems Division, 2006, 1-23.
- [10] Shih-Liang, H.; Po-Hsueh, C.; Mei-Hui, T.; Huang-Chen, C. "Properties and Pervaporation Performances of Cross-linked HTPB-Based Polyurethane Membranes"; *Sep. Purif. Technol.* 2007, 56, 63-70.
- [11] Sekkar, V.; Bhagawan, S. S.; Prabhakaran, N.; Rama Rao, M.; Ninan, K. N. "Polyurethanes Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene: Modeling of Network Parameters and Correlation with Mechanical Properties"; *Polymer* 2000, 41, 6773-6786.
- [12] Harka, S. B.; Bayramli, E.; Pekal, F.; Ozkar, S. "Mechanical Properties of HTPB-IPDI Based Elastomers"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 64, 2347-54.
- [13] Sekkar, V.; Rama Rao, M.; Krishnamurthy, V. N.; Jain, S. R. "Modeling of Polyurethane Network Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Poly (12-Hydroxy-Stearic Acid-Co-TMP) Ester Polyol: Correlation of Network Parameters with Mechanical Properties"; *J. Appl. Polym. Sc.* 1996, 62, 2317-2327.

Archive of SID