

سنتز و مشخصه‌یابی نرم‌کننده‌های پراثری نیترات استری سازگار با HTPB

علی صاحب علم^۱، منصور شهیدزاده^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

۲- استادیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۵/۳، تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۱۰)

چکیده

پلی بوتادی ان با گروه هیدروکسیل انتهایی مهم‌ترین و پرکاربردترین بایندر مورد استفاده در پیشرانده‌های کامپوزیت است. با این وجود، رزین HTPB یک پیش پلیمر خنثی محسوب شده و با نرم‌کننده‌های پراثری متداول امتزاج‌پذیر نیست. در این تحقیق دو نوع نرم‌کننده پراثری نیترات استری، ۲- اتیل هگزیل نیترات (2EHN) و ۲- اتیل -۲- بوتیل -۱ دی نیترات پروپان (EBDP)، با نسبت $C / -ONO_2$ بزرگ‌تر از ۴، سنتز و با طیف‌سنجی FT-IR و ^1H-NMR شناسایی شد. کارایی این ترکیبات به عنوان نرم‌کننده انرژیزا، با اندازه‌گیری و محاسبه خواصی مانند دمای تجزیه شدن، دمای احتراق، دمای انتقال شیشه‌ای و گرمای تشکیل نرم‌کننده بررسی شد. همچنین برای ارزیابی سازگاری نرم‌کننده‌ها با رزین HTPB، از پارامتر حلالیت هانسن نرم‌کننده‌ها و همچنین اندازه‌گیری گرمای انتقال شیشه‌ای به روش کالریمتری پیمایشی تفاضلی (DSC) استفاده شد. مقدار کوچک پارامتر امتزاج‌پذیری ($\Delta\delta$) و حضور یک دمای انتقال شیشه‌ای در گرمانگاشت DSC، مؤید سازگاری نرم‌کننده‌ها در رزین HTPB است. علاوه بر اندازه‌گیری گرانبوی رزین HTPB در حضور درصدهای مختلف وزنی از نرم‌کننده، نشان داد که مخلوط (۱:۱) دو نرم‌کننده بیشترین کاهش گرانبوی را برای فرایند پذیری رزین HTPB فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نرم‌کننده انرژیزا، 2EHN، EBDP، سازگاری، پلیمر، HTPB، پارامتر حلالیت.

Synthesis and Characterization of Energetic Nitrate Ester Plasticizers Compatible with HTPB

A. Sahebalam, M. Shahidzadeh*

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 07/25/2015, Accepted: 11/01/2015)

Abstract

Hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) is the most important and versatile binder used in the formulation of composite solid propellant. However, HTPB is an inert binder and immiscible with traditional energetic plasticizers. In this research, two types of energetic plasticizer, 2-ethylhexyl nitrate (2EHN) and 2-ethyl-2-buthyl-1,3 dinitrate propane (EBDP), which have $C / -ONO_2$ ratio greater than 4 are synthesized and characterized by FT-IR and 1H NMR. Performance of these compounds as energetic plasticizer have been investigated by measuring their heat of decomposition, heat of combustion, glass transition temperature and heat of formation. In addition, the compatibility of the selected plasticizers with HTPB, have been evaluated by calculation of Hansen solubility parameter and measurement of glass transition temperature (T_g) by differential scanning calorimeter (DSC). Low value of miscibility parameter ($\Delta\delta$) and appearance of a single glass transition T_g is a reason for miscibility of the plasticizer in HTPB and formation a homogeneous binder/plasticizer system. Furthermore, the viscosity measurement of resin in different weight percent of plasticizer have shown that the equal mixture of two plasticizers provide the best results for process ability of resin.

Keywords: Energetic Plasticizer, 2EHN, EBDP, Polymer of HTPB, Compatibility, Solubility Parameter.

* Corresponding Author E-mail: mshahidzadeh@yahoo.com

"Journal of Energetic Materials" Volume 10, No.3, Serial No.27, Autumn 2015

۱- مقدمه

پیش پلیمر سازگاری و امتزاج پذیری دو جزء تعیین می‌شود. اختلاف پارامتر حلالیت بیان‌کننده امتزاج پذیری است و هر چه اختلاف پارامتر حلالیت کمتر باشد، امتزاج پذیری یا سازگاری افزایش می‌یابد [۱۱-۱۰].

مهم‌ترین بایندر مورد استفاده در پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی پلی بوتادی ان با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی (HTPB) است. چون HTPB یک پلیمر غیر قطبی است، با نرم‌کننده‌ها با قطبیت بالا سازگار نیست. پس نرم‌کننده‌ای که برای HTPB انتخاب می‌شود، باید تقریباً غیر قطبی و دارای پارامتر حلالیت نزدیک به HTPB باشد. با توجه به موارد ذکر شده و بررسی‌های تئوری انجام شده نیترات استرهای آلیفاتیک با تعداد کربن ۶ تا ۱۸ کربن و با نسبت تعداد اتم کربن به گروه $O-NO_2$ بیشتر از ۴، با HTPB سازگار می‌باشند [۱۲]. در این تحقیق برای تعدیل و سازگاری بیشتر نرم‌کننده با رزین، از مخلوط دو نرم‌کننده نیتراتی استفاده شد. دو نرم‌کننده ۲-اتیل هگزیل نیترات (2EHN) با نسبت $C/ONO_2 = 7$ و نرم‌کننده ۲-اتیل ۲-بوتیل ۳،۱-دی‌نیترات پروپان (EBDP) با نسبت $C/ONO_2 = 4/5$ انتخاب و سنتز شد و سپس خواص آن‌ها به عنوان نرم‌کننده سازگار با HTPB اندازه‌گیری و بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

اسید نیتریک ۹۳٪ دود کننده، اسیدسولفوریک غلیظ ۹۸٪، ۲-اتیل هگزیل پروپانول، ۲-اتیل ۲-بوتیل ۳،۱-دی پروپانول، استیک انیدرید، آمونیوم نیترات، دی کلرومتان، بیکربنات سدیم، محلول آبی اشباع سدیم کلرید، سدیم سولفات، از شرکت مرک^۱ آلمان خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه‌گیری خلوص نرم‌کننده‌ها از دستگاه GC مدل شیمادزو GC-17A استفاده شد. در این روش از گاز حامل نیتروژن، ستون موئین OV-101 (به طول ۵۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی‌متر) و آشکارساز یونیزاسیون شعله (FID) به همراه استاندارد داخلی بوتانول استفاده شد. برای انجام آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی، از دستگاه Mettler Toledo DSC 1000 استفاده شد. اندازه‌گیری برای کلیه نمونه‌ها در گستره دمای $100^\circ C$ تا $200^\circ C$ با سرعت پیمایش $5^\circ C$ درجه سلسیوس در دقیقه انجام شد. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام آنالیز گرما سنجی روبشی تفاضلی (DSC) از استاندارد ASTM D5023-07 استفاده شد. بر طبق این استاندارد نمونه‌های به وزن ۷ تا ۸ میلی‌گرم تهیه شد. برای اندازه‌گیری گرمای احتراق دو ماده سنتز شده از گرماسنج بمبی (حجم ثابت) مدل IKA C4000 استفاده شد. بدین منظور، مقدار ۱ گرم از نمونه را داخل کپسول حاوی سیم جرقه زن قرار داده، سپس بمب کالریمتر از طریق کپسول اکسیژن تا فشار ۲۵ اتمسفر شارژ و سپس محترق شد. آزمون حرارتی DSC-TGA و DSC دمای پایین به ترتیب برای اندازه‌گیری پایداری حرارتی و دمای انتقال شیشه‌ای نرم‌کننده‌های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت.

پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی از سه جز اصلی اکسیدکننده، سوخت فلزی و بایندر تشکیل شده است. بایندر علاوه بر اینکه نقش نگه‌دارنده پرکننده‌های جامد پیشرانده را به عهده دارد، تنظیم‌کننده خواص مکانیکی و حرارتی پیشرانده نیز است. مهم‌ترین اجزاء تشکیل‌دهنده بایندر، پیش پلیمر و نرم‌کننده‌ها هستند. نرم‌کننده ترکیبی با جرم مولکولی پایین است که در جریان ساخت پیشرانده استفاده می‌شود تا ضمن کاهش گرانروی پیش پلیمر، موجب فرآیند پذیری خمیر پیشرانده و بهبود خواص مکانیکی و حرارتی آن شود [۱]. طبقه بندی‌های مختلفی برای نرم‌کننده‌ها وجود دارد. یک طبقه بندی، طبقه‌بندی نرم‌کننده از نظر محتوی انرژی ساختار مولکولی نرم‌کننده است. بر همین اساس نرم‌کننده‌ها به دو نوع انرژی‌زا و خنثی تقسیم‌بندی می‌شوند. نرم‌کننده‌های خنثی به آمیزه‌های پلیمری افزوده‌شده و موجب بهبود خواص رئولوژی (کاهش گرانروی) در حین فرایند و خواص مکانیکی (افزایش کرنش و کاهش مدول یانگ) این مواد پس از پخت می‌گردند [۲]. این نرم‌کننده‌ها گاهی با داشتن میزان موازنه اکسیژن منفی، سبب کاهش انرژی ترکیبات پلیمری نیز می‌شوند. از مهم‌ترین نرم‌کننده‌های خنثی که در آمیزه‌های پلیمری استفاده می‌شود می‌توان به: نرم‌کننده‌های استری، فتالات‌ها (دی بوتیل فتالات‌ها)، آدیپات‌ها، تری متیلات‌ها، سولفونامیدها و رزین‌های سلولزی اشاره کرد [۳].

نرم‌کننده‌های پراورزی ترکیبات شیمیایی حاوی گروه‌های انرژی‌زا $O-NO_2$ ، $C-NO_2$ ، $N-NO_2$ و N_3 و با جرم مولکولی پایین هستند که نه تنها موجب بهبود خواص مکانیکی و انعطاف پذیری شبکه پلیمری و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای آن می‌شوند بلکه به علت ماهیت انرژی‌زایی خود موجب افزایش موازنه اکسیژن، افزایش محتوی انرژی پیشرانده و اصلاح خواص بالستیکی آن می‌گردند [۴-۵]. روش‌های سنتزی مختلف برای سنتز و تشکیل گروه عاملی نیترات استر در ترکیبات آلی وجود دارد. که می‌توان به روش مخلوط اسیدسولفوریک و اسید نیتریک، مخلوط اسید نیتریک و استیک انیدرید و مخلوط اسیدسولفوریک و نیترات آمونیوم (نیتراسیون ملایم) اشاره نمود. در این تحقیق دو نرم‌کننده نیترات استری به سه روش مذکور سنتز شد [۶-۸]. نرم‌کننده قبل از اینکه وارد آمیزه پلیمری پراورزی شود، باید دارای سازگاری مناسب با بایندر باشد. سازگاری، مبین قابلیت یک نرم‌کننده برای تشکیل یک سیستم همگن با سیستم بایندر موردنظر است. عدم سازگاری نرم‌کننده با پلیمر موجب مهاجرت نرم‌کننده از آمیزه پراورزی می‌شود [۹]. تعیین سازگاری برای مخلوط نرم‌کننده و پیش پلیمر به دو صورت تجربی و نیمه تجربی انجام می‌شود. در روش تجربی با توجه به اینکه مشخصه اصلی امتزاج پذیری برای مخلوط‌های دوتایی حضور یک دمای انتقال شیشه‌ای در مخلوط است، با اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای برای مخلوط نرم‌کننده و پیش پلیمر، امتزاج پذیری تعیین می‌شود. در روش نیمه تجربی با محاسبه اختلاف پارامتر حلالیت بین نرم‌کننده و

اضافه شد. سپس مقدار ۵ میلی‌لیتر (۰/۹۳۷ مول) اسید سولفوریک غلیظ (۹۸٪) به اسید نیتریک داخل بالن اضافه شد. در طی افزایش اسید نیتریک دمای ظرف واکنش زیر ۱۵ درجه سلسیوس تنظیم گردید. ۳/۹ میلی‌لیتر (۰/۰۲۵ مول) ۲- اتیل هگزانول حل شده در ۴۰ میلی‌لیتر دی‌کلرو-متان، توسط قیف چکاننده به آهستگی و در طی ۲ ساعت، همراه با هم‌زدن به محلول اضافه شد. سپس واکنش به مدت ۲ ساعت دیگر در دمای زیر ۱۲ درجه سلسیوس ادامه پیدا کرد. مراحل اسیدزدایی، جداسازی، خشک کردن و تقطیر محصول دقیقاً شبیه روش مخلوط اسید نیتریک و استیک انیدرید تکرار شد.

۲-۲- سننز ۲- اتیل هگزیل نیترات با روش نیتراسیون ملایم (مخلوط اسیدسولفوریک و آمونیوم نیترات): مقدار ۴ گرم (۰/۰۵ مول) از آمونیوم نیترات داخل بالن ۲۵۰ ml سه دهانه دارای مبرد برگشتی، دماسنج و قیف چکاننده، اضافه شد. سپس مقدار ۲/۷ میلی‌لیتر (۰/۰۵ مول) اسیدسولفوریک غلیظ (۹۸٪) همراه با ۴ گرم آمونیوم نیترات به آن اضافه شد. مقدار ۳/۹ میلی‌لیتر (۰/۰۲۵ مول) ۲- اتیل هگزانول حل شده در ۴۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان در طی ۳۰ دقیقه توسط قیف چکاننده به آهستگی همراه با هم‌زدن به محلول افزوده شد. سپس واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای محیط ادامه یافت. مراحل اسیدزدایی، جداسازی، خشک کردن و تقطیر محصول دقیقاً شبیه روش مخلوط اسید نیتریک و استیک انیدرید تکرار شد. ۲- اتیل هگزیل نیترات مایع روغنی شکل به رنگ زرد روشن به دست آمد.

شرایط آزمایش سننز ۲- اتیل هگزیل نیترات به سه روش متفاوت در جدول (۱) ارائه شده است. روش مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک به علت راندمان بالا به عنوان بهترین روش برای سننز نرم‌کننده ۲- اتیل هگزیل نیترات در مقیاس آزمایشگاهی انتخاب شد.

۲-۳- سننز ۲- اتیل ۲- بوتیل -۳،۱- دی‌نیترات پروپان (EBDP)

۲- اتیل ۲- بوتیل -۳،۱- دی‌نیترات پروپان به دو روش ۱- روش مخلوط اسید نیتریک با استیک انیدرید ۲- روش مخلوط اسید سننز شد.

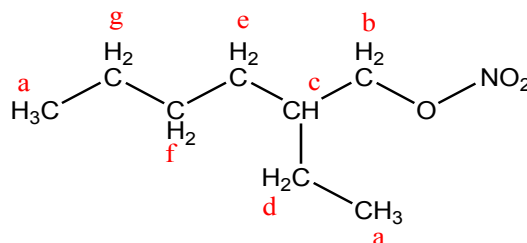
سننز ۲- اتیل ۲- بوتیل -۳،۱- دی‌نیترات پروپان با روش مخلوط اسید نیتریک و اسید نیتریک: مقدار ۵ میلی‌لیتر (۰/۱۰۶ مول) از اسید نیتریک ۹۳٪ دود کننده به داخل بالن ۱۰۰ ml سه دهانه خشک و تمیز مجهز به مبرد برگشتی، دماسنج و قیف چکاننده افزوده شد. دمای بالن با استفاده از حمام یخ، در محدوده دمای بین ۵- تا ۵°C تنظیم شد و سپس با استفاده از قیف چکاننده مقدار ۱۵/۱۲ میلی‌لیتر (۰/۱۱۶ مول) استیک انیدرید، در طی یک ساعت به بالن اضافه شد. سپس مقدار ۸ گرم (۰/۰۵ مول) ۲- اتیل ۲- بوتیل -۳،۱- دی پروپا نول در ۱۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان

برای اندازه‌گیری گرانروی نمونه‌ها از دستگاه ویسکومتر Brookfield مدل RV II استفاده شد. در این روش، نمونه‌ها را در داخل سل نمونه ریخته و با استفاده از دستگاه، تغییرات گرانروی نمونه‌ها در دمای ثابت اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری چگالی نرم‌کننده به روش پیکنومتری و با استفاده از استاندارد ASTM D 1481-02 انجام شد.

۲-۲- سننز ۲- اتیل هگزیل نیترات (2EHN)

سننز ماده فوق به سه روش مختلف انجام شد: ۱- روش مخلوط اسید نیتریک با استیک انیدرید ۲- روش مخلوط اسید ۳- روش نیتراسیون ملایم با مخلوط آمونیوم نیترات و اسیدسولفوریک سننز ۲- اتیل هگزیل نیترات به روش مخلوط استیک انیدرید و اسید نیتریک: مقدار ۱۲/۴ میلی‌لیتر (۰/۲۶۵ مول) از اسید نیتریک ۹۳٪ دود کننده به داخل یک بالن ۲۵۰ ml سه دهانه خشک دارای مبرد برگشتی، دماسنج و قیف چکاننده که داخل یک حمام یخ قرار داشت، افزوده شد. مقدار ۳۷/۸ میلی‌لیتر (۰/۴ مول) استیک انیدرید از طریق قیف چکاننده و در طی یک ساعت به اسید نیتریک اضافه شد. دمای واکنش در طی افزایش اسید نیتریک در محدوده بین ۵- تا ۵°C کنترل شد. سپس ۲۱/۵ میلی‌لیتر (۰/۱۳۷ مول) ۲- اتیل هگزانول، محلول در ۴۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان، در طی دو ساعت و توسط قیف چکاننده به آهستگی و همراه با هم‌زدن به محلول اضافه شد. دمای واکنش به مدت ۲۰ دقیقه بین ۵- تا ۵°C کنترل شد و واکنش به مدت ۲ ساعت در این محدوده دمایی ادامه یافت. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حاوی ۳۵ گرم بی‌کربنات سدیم به بالن واکنش افزوده شد. مجدداً این محلول به مدت یک ساعت در دمای ۸۵°C هم‌زده شد و سپس PH محلول با افزایش سدیم بی‌کربنات جامد، در محدوده ۷ تا ۸ تنظیم شد. فاز آلی جداسازی و توسط سولفات سدیم خشک گردید و پس از صاف شدن و حذف حلال و تقطیر، نرم‌کننده ۲- اتیل هگزیل نیترات تهیه شد. مشخصات طیف‌های FT-IR و H-NMR سننز شده به شرح زیر است:

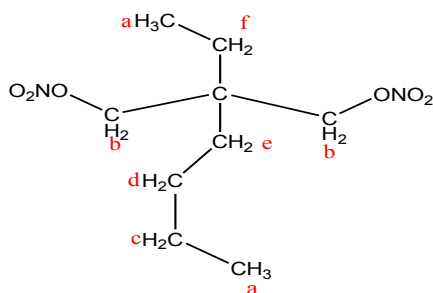
FT-IR (cm⁻¹): 1276 (Symmetric O-N-O), 1634 (Asymmetric O-N-O), 861(C-O)
¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃/δ (ppm)), H_a (0.9, t, 6H, 2 CH₃CH₂), H_b (4.3, d, 2H, CH₂ONO₂), H_c (1.7, t, 1H, CH-), H_{d, e, f, g} (1.4, t, 8H, 4CH₂)



سننز نرم‌کننده ۲- اتیل هگزیل نیترات با روش مخلوط اسید: مقدار ۵/۶۴ میلی‌لیتر (۰/۱۲۱ مول) از اسید نیتریک ۹۳٪ دود کننده به داخل بالن ۲۵۰ ml سه دهانه خشک دارای مبرد برگشتی، دماسنج و قیف چکاننده در داخل یک حمام یخ،

FT-IR (cm^{-1}): 1275 (Symmetric O-N-O), 1630 (Asymmetric O-N-O), 857(C-O)

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3/δ (ppm)), H_a (0.9, t, 6H, 2 CH_3CH_2), H_b (4.3, s, 4H, 2 CH_2ONO_2), $\text{H}_{c,d,e,f}$ (1.3, t, 8H, 4- CH_2), (CH_2Cl_2 , 5.3, s)



حل شده و طی ۱/۵ ساعت توسط قیف چکاننده به آهستگی و همراه با هم زدن به محلول داخل بالن افزوده شد. دمای واکنش به مدت ۲۰ دقیقه دیگر بین ۵ تا -5°C نگه داشته شد و سپس واکنش به مدت ۲ ساعت دیگر ادامه یافت. مراحل اسیدزدایی، جداسازی، خشک کردن و تقطیر محصول دقیقاً شبیه روش سنتز ۲-اتیل-۲-دی نیترا ت تکرار شد. مشخصات، طیف $^1\text{H-NMR}$ و FT-IR ۲-اتیل-۲-بوتیل-۳،۱-دی نیترا ت پروپان سنتز شده تهیه گردید.

جدول ۱ - شرایط سنتز 2EHN به سه روش متفاوت.

روش اول - سنتز 2EHN به روش مخلوط اسید نیتریک و استیک انیدرید						
راندمان (%)	زمان واکنش (h)	دما ($^\circ\text{C}$)	CH_2Cl_2 (ml)	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (ml)	HNO_3 (ml)	2EH (ml)
۹۰	۱۹-۲۰	-۵ تا ۵	۶۰/۰	۱۹/۸	۵/۸	۱۱/۵
روش دوم - سنتز 2EHN به روش مخلوط اسید نیتریک/اسیدسولفوریک						
راندمان (%)	زمان واکنش (h)	دما ($^\circ\text{C}$)	CH_2Cl_2 (ml)	H_2SO_4 (ml)	HNO_3 (ml)	2EH (ml)
۹۴	۱۸-۱۹	$10 \leq$	۶۰/۰	۵/۰	۵/۶	۳/۹
روش سوم - سنتز 2EHN به روش نیتراسیون اسیدسولفوریک / آمونیوم نیترا ت						
راندمان (%)	زمان واکنش (h)	دما ($^\circ\text{C}$)	CH_2Cl_2 (ml)	H_2SO_4 (ml)	NH_4NO_3 (gr)	2EH (ml)
۶۰	۱۰-۱۱	۲۵	۳۰/۰	۲/۷	۴/۰	۳/۹

جدول ۲ - شرایط سنتز EBDP به دو روش متفاوت.

روش اول - سنتز EBDP به روش مخلوط اسید نیتریک و استیک انیدرید						
راندمان (%)	زمان واکنش (h)	دما ($^\circ\text{C}$)	CH_2Cl_2 (ml)	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (ml)	HNO_3 (ml)	EBDP (gr)
۸۷	۱۹-۲۰	-۵ تا ۵	۶۰/۰	۱۵/۱	۵/۰	۸/۰
روش دوم - سنتز EBDP به روش مخلوط اسید نیتریک/اسیدسولفوریک						
راندمان (%)	زمان واکنش (h)	دما ($^\circ\text{C}$)	CH_2Cl_2 (ml)	H_2SO_4 (ml)	HNO_3 (ml)	EBDP (g)
۸۸	۱۸-۱۹	$10 \leq$	۶۰	۵	۵/۶۴	۴

سنتز ۲-اتیل-۲-بوتیل-۳،۱-دی نیترا ت پروپان با روش مخلوط اسید : به یک بالن ۲۵۰ ml سه دهانه خشک و تمیز (دارای مبرد برگشتی، دماسنج و قیف چکاننده واقع در یک حمام یخ)، مقدار ۱۱/۳ میلی لیتر (۰/۲۴۳ مول) از اسید نیتریک ۹۳٪ دود کننده اضافه شد و سپس ۱۰/۱ میلی لیتر (۰/۱۸۷ مول) اسیدسولفوریک غلیظ (۹۸٪) به اسید نیتریک در دمای زیر ۱۵ درجه سلسیوس اضافه شد. مقدار ۸ گرم (۰/۱۰۵ مول) ۲-اتیل-۲-بوتیل-۳،۱-دی پروپانول حل شده در ۴۰ میلی لیتر دی کلرومتان، در طی ۲ ساعت توسط قیف چکاننده به آهستگی و همراه با هم زدن به محلول افزوده شد. سپس واکنش به مدت ۲ ساعت دیگر در دمای زیر ۱۲ درجه سلسیوس ادامه یافت. مراحل اسیدزدایی، جداسازی، خشک کردن و تقطیر محصول دقیقاً شبیه روش مخلوط اسید نیتریک و استیک انیدرید تکرار شد. ۲-اتیل-۲-بوتیل-۳،۱-دی نیترا ت پروپان مایع روغنی شکل به رنگ زرد پرنگ به دست آمد. شرایط آزمایش سنتز EBDP به دو روش متفاوت در جدول (۲) ارائه شده است.

۳- نتایج و بحث

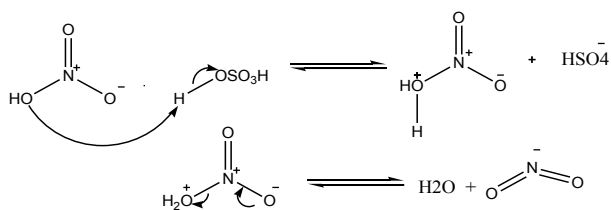
۱-۱- انتخاب نرم‌کننده نیتراتی مناسب برای HTPB

انتخاب نرم‌کننده پرنرژی نیتراتی که قابلیت امتزاج پذیری بالایی با بایندر HTPB داشته باشد و هم موجب بهبود خواص مکانیکی و احتراقی پیشرانه شود، بر اساس معیارهایی مانند انرژی زا بودن نرم‌کننده استری (تعداد گروه نیترو)، قطبیت نیترو استر (نسب تعداد اتم های کربن به گروه‌های نیترو در نیترو استر)، فرایند پذیر بودن (حالت فیزیکی محصول نیترو شده و کاهش گرانروی رزین و آمیزه)، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای رزین و پیشرانه پخت شده، تخریب حرارتی در دمای پایین‌تر (شاخه جانبی بیشتر در ساختار شیمیایی نرم‌کننده نیترو استری)، امکان افزایش چگالی شبکه در محصول نهایی پلی یورتان (برهم کنش گروه نیترو با گروه های یورتان)، عدم مهاجرت نرم‌کننده از بستر شبکه (پارامتر حلالیت مشابه با بایندر و ایجاد برهم‌کنش با شبکه پلی یورتانی بایندر)، میزان تأمین اکسیژن برای احتراق (مقدار درصد اکسیژن در فرمول مولکولی) و چگالی دو نرم‌کننده (تأمین ایمپالس حجمی بیشتر برای پیشرانه نهایی) مورد ارزیابی قرار گرفت.

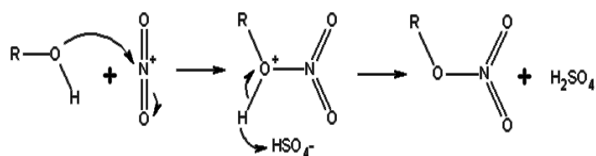
بر اساس معیارهای فوق، برای حصول به امتزاج پذیری مناسب و بهبود خواص مکانیکی و حرارتی در پیشرانه های پرنرژی بر پایه HTPB از مخلوط دو نرم‌کننده استفاده شد زیرا نیترو استرهای یک عاملی علاوه بر اینکه نقش حلال را برای نیترو اترهای دو عاملی ایفا می کنند، دارای نسبت (C /-ONO₂) بزرگتر بوده و امتزاج پذیری مناسب تری را با رزین HTPB فراهم می کنند. از طرف دیگر نرم‌کننده‌های دو عاملی چگالی بیشتری نسبت به نرم‌کننده‌های یک عاملی دارند و برهم کنش بهتری با شبکه پلی یورتانی دارند و لذا احتمال ماندگاری و عدم مهاجرت آن‌ها در شبکه‌های پلی یورتانی بیشتر است و همچنین به مقدار بیشتری تأمین کننده اکسیژن پیشرانه هستند. در نتیجه گزینه استفاده از مخلوط نیترو استر یک عاملی و دو عاملی راهکار مناسبی برای حصول به نرم‌کننده با انرژی بالا و سازگاری بیشتر با رزین HTPB و شبکه‌های پلی یورتانی بر پایه HTPB است. لذا فهرستی از الکل‌ها بر طبق جدول (۳) فراهم شد. عامل تعیین کننده برای انتخاب الکل یک عاملی در این تحقیق، تعداد بیشتر شاخه‌های جانبی و انتخاب الکل دو عاملی بر اساس میزان بیشتر نسبت (C /-ONO₂) انجام شد. لذا ۲- اتیل هگزانول و ۲- بوتیل-۲- اتیل-۱،۳- پروپان دی ال به‌عنوان بهترین گزینه‌ها برای تحقیق انتخاب شد.

۳-۲- ساز و کار سنتز نرم‌کننده‌های سنتز شده نیترات استر

تشکیل دو نرم‌کننده نیترو بر طبق ساز و کار نیتراسیون و از طریق تشکیل یون نیترونیوم و برهمکنش آن با الکل موردنظر صورت گرفت. در شکل (۱) ساز و کار تشکیل یون نیترونیوم را از برهمکنش بین اسیدسولفوریک و اسید نیتریک ارائه شده است. در شکل (۲) برهم-کنش یون نیترونیوم با الکل ارائه شده است.



شکل ۱- تشکیل یون نیترونیوم توسط واکنش اسیدسولفوریک و اسید نیتریک.

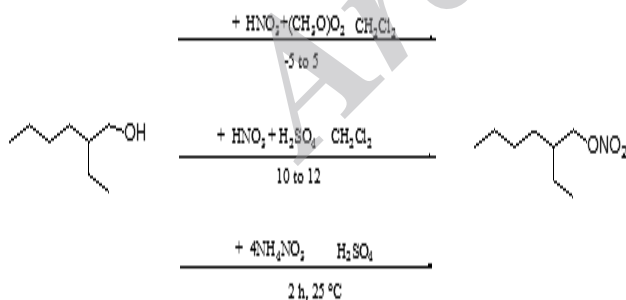


شکل ۲- برهمکنش یون نیترونیوم با الکل.

جدول ۳- مشخصات ساختاری و حالات فیزیکی برخی از الکل‌ها [۱۲].

الکل اولیه	تعداد شاخه جانبی الکل	نسبت (C /-ONO ₂)	تعداد گروه نیترو در نیترواستر	حالت فیزیکی
n- هپتانول	۰	۸	۱	مایع ویسکوز
n- اکتانول	۰	۷	۱	مایع ویسکوز
۲- اتیل-۱- هگزانول	۱	۷	۱	مایع ویسکوز
۲،۲- دی- اتیل-۳،۱- پروپان دی ال	۲	۳/۵	۲	مایع ویسکوز
۲- اتیل-۲- پروپیل-۳،۱- پروپان دی ال	۲	۴	۲	مایع ویسکوز
۲- بوتیل-۲- اتیل-۳،۱- پروپان دی ال	۲	۴/۵	۲	مایع ویسکوز

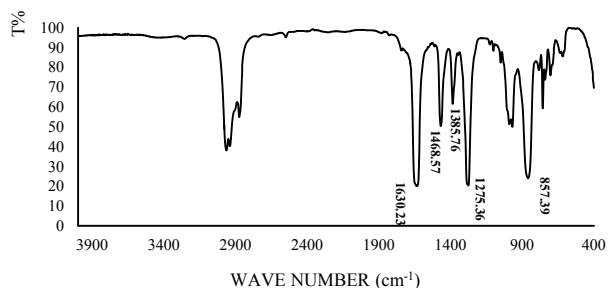
سنتز ۲- اتیل هگزیل نیترات: در شکل (۳) واکنش‌های لازم برای واکنش نیتراسیون جهت سنتز ۲- اتیل هگزیل نیترات به سه روش مختلف ارائه شده است.



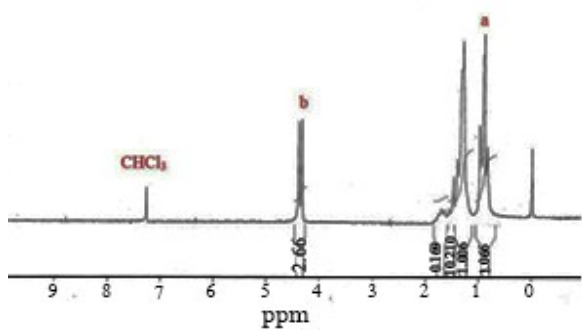
شکل ۳- شمای واکنش سنتز ۲- اتیل هگزیل نیترات (2EHN) به سه روش متفاوت.

سنتز ۲- اتیل-۲- بوتیل-۱،۳- دی نیتراتو پروپان: در شکل (۴) واکنش نیتراسیون ۲- اتیل-۲- بوتیل-۱،۳- دی نیتراتو پروپان به دو روش مختلف ارائه شده است.

شناسایی ۲- اتیل - ۲- بوتیل - ۳،۱- دی نیتراتو پروپان (EBDP): با استفاده از طیف نگاری FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ساختار نمونه ۲- اتیل - ۲- بوتیل ۳،۱ دی نیتراتو پروپان سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. طیف FT-IR ۲- اتیل - ۲- بوتیل ۳،۱ دی نیتراتو پروپان در شکل (۶) و طیف $^1\text{H-NMR}$ در شکل (۷) ارائه شده است.



شکل ۶- طیف FT-IR، ۲- اتیل - ۲- بوتیل ۳،۱- دی نیتراتو پروپان.



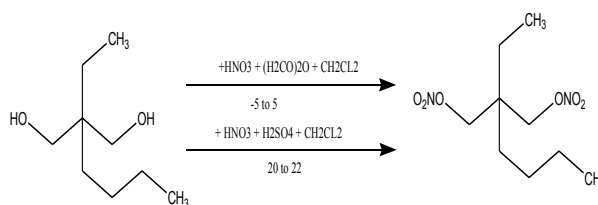
شکل ۷- طیف $^1\text{H-NMR}$ ، ۲- اتیل - ۲- بوتیل - ۳،۱- دی نیتراتو پروپان.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲- اتیل - ۲- بوتیل - ۳،۱- دی نیتراتو پروپان نسبت مساحت سه پیک ۸ : ۶ : ۴ است که متناسب با تعداد سه نوع هیدروژن در ساختار شیمیایی این ترکیب است. پیک جذب یکتایی در ۴/۳۳ و ۴/۳۵ ppm مربوط به جذب دو گروه متیلن مجاور گروه نیترو است. پیک جذب سه تایی در ناحیه ۰/۹۳ ppm مربوط به دو متیلن گروه‌های اتیل و بوتیل است و پیک جذب چند شاخه^۱ در ناحیه ۱/۴ ppm مربوط به جذب گروه‌های متیلن c,d,e,f است. همچنین طیف مادون قرمز این ترکیب پیک جذب متقارن و نامتقارن گروه نیترو را به ترتیب در ناحیه ۱۲۷۵ و ۱۶۳۰ cm^{-1} نشان می‌دهد.

۳-۴- ارزیابی خواص نرم‌کننده‌های سنتز شده

به منظور شناسایی خواص نرم‌کننده‌های سنتز شده و همچنین مخلوط این نرم‌کننده‌ها در HTPB، آزمایش‌های زیر جهت ارزیابی خواص آن‌ها صورت گرفت.

پایداری حرارتی نرم‌کننده‌های سنتز شده: پایداری حرارتی و گرمای تجزیه دو نرم‌کننده سنتز شده با استفاده از روش TGA/DSC اندازه‌گیری و بررسی شد. گرما نگاشت‌های حاصل از روش



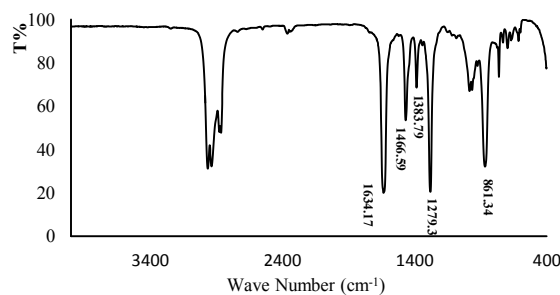
شکل ۴- شمای واکنش سنتز EBDP به دو روش متفاوت.

برای اندازه‌گیری درصد خلوص این نرم‌کننده‌ها از کروماتوگرافی گازی استفاده شد. کروماتوگرام نمونه اول به جز پیک استاندارد داخلی، دو پیک را نشان می‌دهد که به ترتیب در زمان بارداری ۳/۱ و ۴/۹ دقیقه ظاهر شده و مربوط به ۲- اتیل هگزانول - ۲- اتیل هگزیل نیترات است. کروماتوگرام حاصل از محصولات نیتراسیون ۲- اتیل - ۲- بوتیل - ۳،۱- پروپانول سه پیک بارز را نشان می‌داد که در زمان بارداری ۳/۵، ۵/۵ و ۷ دقیقه ظاهر شده و به ترتیب مربوط به دی الکل اولیه، ۲- اتیل - ۲- بوتیل - ۱- نیترو - ۱- پروپانول (محصول واکنش نیتراسیون یک گروه هیدروکسیل) و محصول اصلی دی نیترات است.

۳-۳- شناسایی نرم‌کننده‌های پراورزی

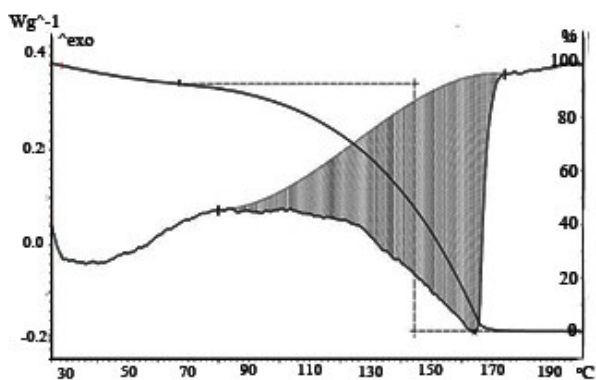
نرم‌کننده‌های سنتز شده با استفاده از طیف نگاری FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ ، شناسایی شدند.

شناسایی ۲- اتیل هگزیل نیترات (2EHN): با استفاده از طیف‌نگاری FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ساختار نمونه ۲- اتیل هگزیل نیترات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. طیف مادون قرمز ۲- اتیل هگزیل نیترات در شکل (۵) ارائه شده است. در طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲- اتیل هگزیل نیترات نسبت مساحت چهار پیک ۸ : ۶ : ۱ : ۲ است که متناسب با تعداد چهار نوع هیدروژن موجود است. پیک مربوط به H_2b ، $\text{H}_{1\text{a}}$ ، $\text{H}_{1\text{d}}$ ، $\text{H}_{1\text{e}}$ ، $\text{H}_{1\text{f}}$ ، $\text{H}_{1\text{g}}$ یک پیک چند شاخه multiplet در ناحیه ۱/۵ PPM ظاهر می‌شود. همچنین طیف مادون قرمز این ترکیب پیک جذب متقارن و نامتقارن گروه نیترو را به ترتیب در ناحیه ۱۲۷۶ و ۱۶۳۴ cm^{-1} نشان می‌دهد. داده‌های به‌دست آمده از طیف $^1\text{H-NMR}$ و IR، تأییدکننده ساختار ۲- اتیل هگزیل نیترات است.

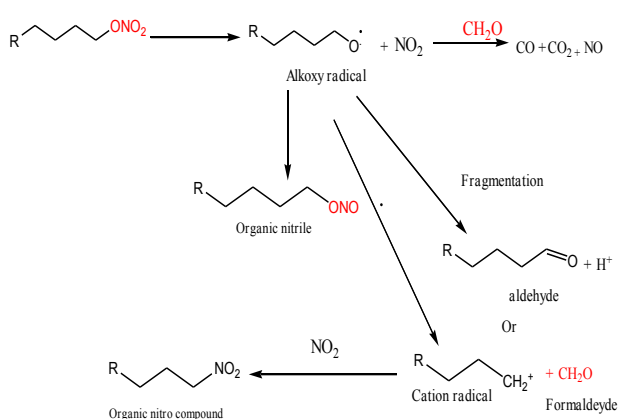


شکل ۵- طیف FT-IR، ۲- اتیل هگزیل نیترات.

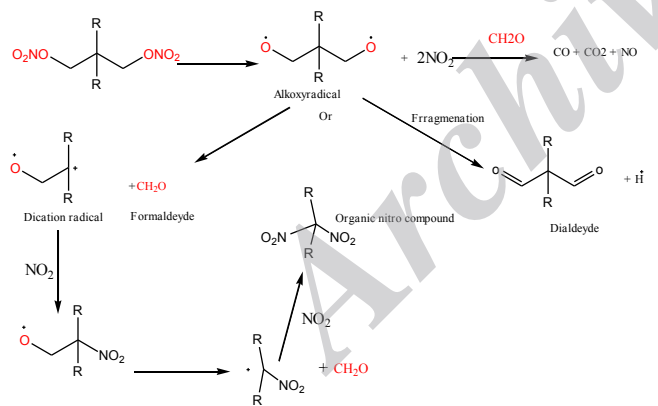
^۱ Multiplete



شکل ۹- گرماتگاشت DSC/TGA نرم‌کننده EBDP در محدوده ۲۵ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس.



شکل ۱۰- ساز و کار تجزیه حرارتی 2EHN [۱۳].



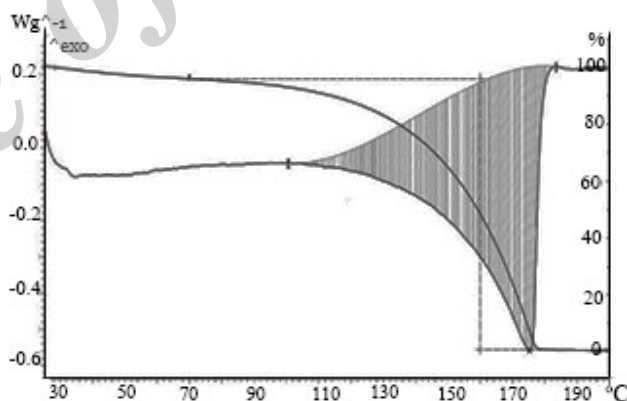
شکل ۱۱- ساز و کار تجزیه حرارتی EBDP [۱۳].

محاسبات نیمه تجربی برای بررسی پایداری نرم‌کننده‌ها: بر

اساس تئوری اوربیتال مرزی، اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های مرزی HOMO^۱ و LUMO^۲ فعالیت شیمیایی یک مولکول را در واکنش با سایر اجزاء شیمیایی مشخص می‌کند. اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های مرزی با Eg نشان داده می‌شود. مولکول با Eg کمتر، دارای فعالیت شیمیایی بیشتر و پایداری کمتر است. در این بررسی

گرما سنجی روبشی تفاضلی (DSC /TGA) برای نرم‌کننده‌های سنتز شده 2EHN,EBDP در شکل‌های (۸) و (۹) نشان داده شده است. از آنجا که در تجزیه حرارتی شکسته شدن زنجیرها رادیکالی صورت می‌گیرد، بنابراین ترکیباتی که دارای جرم مولکولی بیشتر و توانایی ایجاد رادیکال پایدارتر را داشته باشد در دمای پایین تری تجزیه می‌شود. این دو نرم‌کننده دارای شباهت ساختاری ولی جرم مولکولی متفاوتی هستند. ترکیب 2EHN جرم مولکولی کمتری داشته و ساختاری خطی دارد. بنابراین نسبت به EBDP در دمای بالاتری تجزیه می‌شود. ترکیب EBDP به دلیل داشتن شاخه فرعی متیلن در طی تجزیه رادیکال پایدارتر متیلن را ایجاد کرده و به همین دلیل نسبت به نرم‌کننده 2EHN در دمای پایین تری تجزیه می‌شود.

جدول (۴)، دمای تجزیه حرارتی نرم‌کننده‌های 2EHN , EBDP را نشان می‌دهد. ساز و کار رخدادهای حرارتی پیشنهادی برای تجزیه حرارتی این دو نوع نرم‌کننده که مجموعه‌ای از رخدادهای حرارتی گرماگیر و گرمازا است در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) نشان داده شده است. گرما نداشت DSC در نرم‌کننده EBDP با وجود دو گروه ONO₂ مقدار گرمای تولید شده کمتری نسبت به 2EHN دارد. که با توجه به ساز و کار پیشنهادی می‌توان حدس زد که تعداد واکنش‌های گرماگیر نسبت به واکنش‌های گرمازا در EBDP بیشتر بوده است.



شکل ۸- گرماتگاشت DSC/TGA نرم‌کننده 2EHN در محدوده ۲۵ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس.

جدول ۴ - نتایج پایداری حرارتی دو نرم‌کننده با استفاده از DSC.

شماره	نوع نرم‌کننده	DSC (T _{decom} (°C))	
		Onset	Peak
۱	2EHN	۱۴۱/۸۳	۱۷۱/۱۶
۲	EBDP	۱۲۲/۳	۱۶۰/۴

¹ High Occupied Molecular Orbital

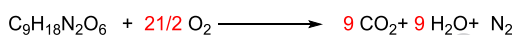
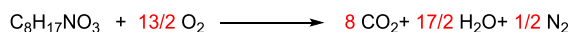
² Low Occupied Molecular Orbital

نیتروگلیسیترین گروه‌های نیترو هم در ساختار الکترونی HOMO و LUMO مشارکت دارند ولی در ۲- تیل هگزیل نیترات مشارکت گروه نیترو در اوربیتال HOMO و در اتیل بوتیل دی پروپیل نیترات مشارکت گروه نیترو فقط در ساختار الکترونی اوربیتال مرزی LUMO دیده می‌شود. بعلاوه کاهش اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های مرزی HOMO و LUMO، که با E_g نشان داده می‌شود. معیاری از فعالیت شیمیایی یک ترکیب است [۱۴]. مقدار E_g در سه نرم‌کننده به صورت $2EHN < EBDP < NG$ است لذا نیتروگلیسیترین کمترین اختلاف انرژی را بین اوربیتال‌های مرزی خود داشته و نسبت به دو نرم‌کننده نیترو فعال‌تر و در نتیجه ناپایدارتر است و فرایند گسست همولیتیک پیوند $O-NO_2$ در این نرم‌کننده از طریق اوربیتال‌های مرزی HOMO و LUMO امکان پذیر است.

انرژی اوربیتال‌های مرزی و گرمای تشکیل دو نرم‌کننده با روش محاسباتی نیمه تجربی PM3 انجام و نتایج آن با نرم‌کننده ناپایدار نیتروگلیسیترین در جدول (۵) مقایسه شده است با توجه به نتایج گرمای تشکیل دو نرم‌کننده نسبت به نیتروگلیسیترین، انتظار می‌رود که نرم‌کننده 2EHN با سطح انرژی بالاتر، در فرایند احتراق، گرمای بیشتری را آزاد کند. همچنین این نرم‌کننده‌ها پایداری قابل قبولی دارند و پیش‌بینی می‌شود که نوع پیش‌رانه‌های جامد مرکب که با استفاده از این نرم‌کننده‌ها تهیه می‌شود در کلاس ایمنی ۱/۳ قرار گیرد. همچنین شکل (۱۲) اوربیتال‌های مرزی سه نرم‌کننده فوق را نشان می‌دهد. آنالیز اوربیتال‌های مرزی میزان چگالی مشارکت گروه‌های نیترو را در ساختار الکترونی اوربیتال‌های HOMO و LUMO نشان می‌دهد. در

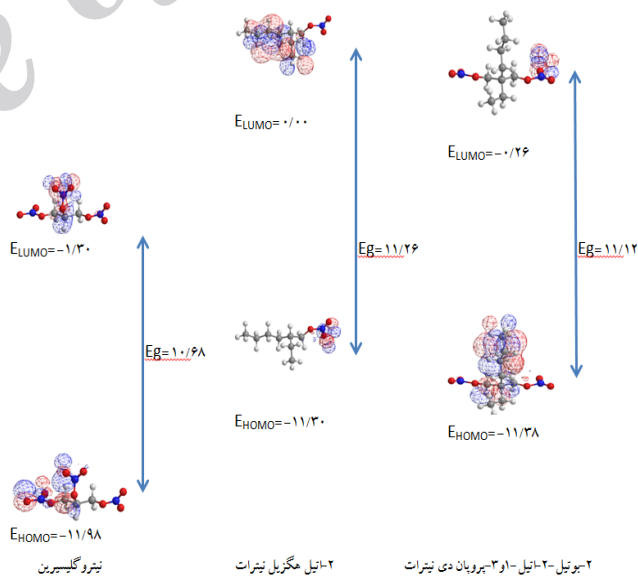
جدول ۵- گرمای تشکیل و انرژی اوربیتال‌های مرزی.

$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	انرژی اوربیتال		ΔH_f (Kcal/mol)	نرم‌کننده
	LUMO(eV)	HOMO(eV)		
۱۱/۲۶	۰/۰۰	-۱۱/۳۰	-۷۴/۴۰	2EHN
۱۱/۱۲	-۰/۲۶	-۱۱/۳۸	-۸۸/۶۹	EBDP
۱۰/۶۸	-۱/۳۰	-۱۱/۹۸	۲۷/۲۸	NG



شکل ۱۳- واکنش احتراق نرم‌کننده‌های 2EHN و EBDP.

با توجه به جرم مولکولی دو نرم‌کننده، هر صد گرم از نرم‌کننده‌های 2EHN و EBDP به ترتیب ۹/۷ و ۷/۶ مول محصول احتراق تولید می‌کنند. همچنین آنالیز عنصری دو نرم‌کننده نشان می‌دهد که محتوی C و H در نرم‌کننده 2EHN بیشتر از نرم‌کننده EBDP است. همچنین نتایج حاصل از اندازه‌گیری گرمای احتراق دو نرم‌کننده سنتز شده نشان می‌دهد که گرمای احتراق برای دو نرم‌کننده 2EHN و EBDP به ترتیب ۷۰۳۰ و ۵۰۷۳ کالری بر گرم است. این نتیجه کاملاً با مقدار درصد عناصر قابل احتراق در دسترس یعنی مقدار C_8H و همچنین مقدار درصد مولی محصولات احتراق هماهنگی دارد. همچنین موازنه اکسیژن دو نرم‌کننده در جدول (۶) ارائه شده است. موازنه اکسیژن این دو نرم‌کننده نسبت به نرم‌کننده‌های خنثی بیشتر است ولی در مقایسه با نرم‌کننده‌های پزانرژی مانند نیتروگلیسیترین و دی اتیلن گلیکول دی نیترات بسیار کمتر است که مبین کاهش خطر در استفاده از این نرم‌کننده‌ها در حین فرایند است. چون مقدار اکسیژن نرم‌کننده EBDP بیشتر از 2HEN است لذا تأمین‌کننده مقدار بیشتری از اکسیژن است و مقدار موازنه اکسیژن آن نیز بزرگ‌تر است.



شکل ۱۲- سطوح انرژی تقریبی (برحسب الکترون ولت) اوربیتال‌های مرزی سه نرم‌کننده نیتروگلیسیترین، ۲- اتیل هگزیل نیترات و ۲- اتیل-۲- بوتیل-۳،۱- پروپان دی نیترات.

بررسی گرمای احتراق و موازنه اکسیژن دو نرم‌کننده: واکنش احتراق موازنه شده دو نرم‌کننده 2EHN و EBDP در شکل (۱۳) نشان می‌دهد که مقدار محصول حاصل از احتراق این دو نرم‌کننده به ترتیب ۱۷ و ۱۹ مول است.

جدول ۶ - گرمای احتراق و موازنه اکسیژن حاصل از دو نرم‌کننده.

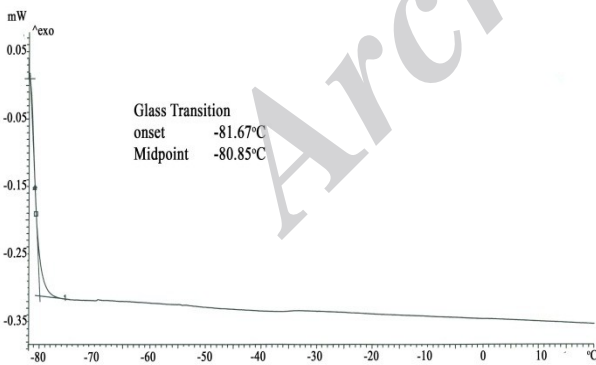
گرمای احتراق (Cal/g)	موازنه اکسیژن (%)	آنالیز عنصری محاسبه‌ای (%)				جرم مولکولی g/mol	فرمول مولکولی	نرم‌کننده
		O	N	H	C			
۷۰۳۰	-۱۹۶/۳	۲۷/۳۹	۷/۹۹	۹/۷۸	۵۸/۸۴	۱۷۵	C ₈ H ₁₇ NO ₃	2EHN
۵۰۷۳	-۱۳۴/۶	۳۸/۳۶	۱۱/۱۹	۷/۲۵	۴۳/۲۰	۲۵۰	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₆	EBDP

مطابق جدول (۷) ترکیب ۱۰٪، ۲۵٪، ۵۰٪ مخلوط نرم‌کننده با پیش پلیمر HTPB، یک دمای انتقال شیشه‌ای را نشان می‌دهد و نشان‌دهنده سازگاری و امتزاج پذیری نرم‌کننده با پیش پلیمر مذکور است. همچنین به‌کارگیری نرم‌کننده پرانرژی در پیش پلیمر HTPB باعث کاهش Tg (مخلوط پیش پلیمر و نرم‌کننده) شده است. در شکل (۱۵) اندازه‌گیری Tg را برای ۵۰٪ مخلوط نرم‌کننده با HTPB را نشان می‌دهد.

جدول ۷ - نتایج اندازه‌گیری Tg با استفاده از روش DSC برای نمونه‌های PLM+HTPB

شماره	نام	Tg (°C)	
		Onset	Mid-point
۱	2EHN	-۸۱/۸۱	-۸۱/۰۴
۲	EBDP	-۸۱/۷۱	-۸۰/۴۵
۳	2EHN+EBDP	-۸۲/۰۰	-۸۱/۴۴
۴	HTPB	-۷۴/۹۰	-۷۴/۵۲
۵	HTPB+۱۰(2EHN+EBDP)	-۸۱/۹۹	-۸۱/۲۶
۶	HTPB+۲۵(2EHN+EBDP)	-۸۱/۷۱	-۸۰/۸۷
۷	HTPB+۵۰(2EHN+EBDP)	-۸۱/۶۷	-۸۰/۸۳

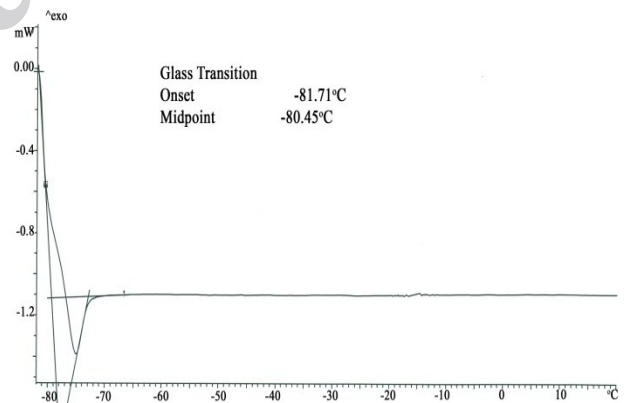
بررسی سازگاری نرم‌کننده‌های 2EHN,EBDP با پیش پلیمر HTPB با استفاده از دمای انتقال شیشه‌ای: دمای انتقال شیشه‌ای یکی از مهم‌ترین خصوصیات مواد پلیمری است. در پلیمرهای آمورف و نیمه کریستالی، دمایی که در طی اعمال حرارت دهی سبب شود ساختار مواد از حالت شیشه‌ای به لاستیکی تبدیل گردد، به دمای انتقال شیشه‌ای معروف است. پلیمرهای آمورف در دمای زیر Tg رفتار شکننده دارند [۱۰]. سازگاری مخلوط‌های دوتایی پلیمر را می‌توان با سنجش یک دمای انتقال شیشه‌ای مابین دو جز خالص مورد ارزیابی قرار داد. مشخصه سازگاری برای تمامی مخلوط‌ها با حضور یک Tg در گرما نگاشت نمایان می‌گردد. گرما نگاشت‌های (DSC) مربوط به دو نرم‌کننده و مخلوط آن‌ها در شکل‌های (۱۴ تا ۱۶) نشان داده شده‌اند. پیمایش دمایی برای اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای در محدوده دمایی بین ۸۲°C تا ۵۰°C انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که این دو نوع نرم‌کننده دمای انتقال شیشه‌ای نزدیک به هم دارند. همچنین مخلوط ۵۰/۵۰ این دو نوع نرم‌کننده نیز دمای انتقال شیشه‌ای نزدیک به دو نرم‌کننده را دارد.



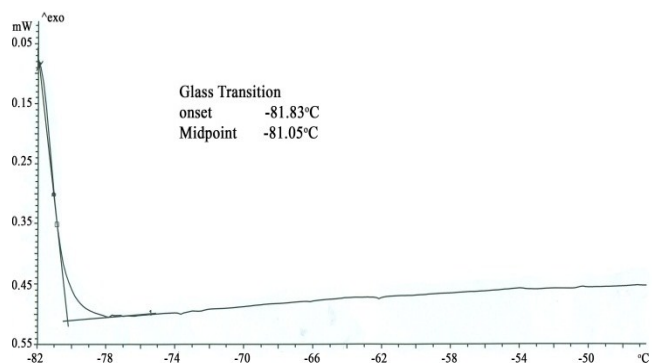
شکل ۱۶ - گرما نگاشت DSC برای مخلوط ۵۰٪ دو نرم‌کننده با HTPB.

به منظور محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای برای مخلوط تک فازی پلیمر و نرم‌کننده چندین معادله تجربی و نیمه تجربی ارائه شده است که یکی از متداول‌ترین آن‌ها معادله فاکس است [۱۰] (معادله ۱-۳)

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1-3)$$



شکل ۱۴ - گرما نگاشت DSC مربوط به نرم‌کننده EBDP.



شکل ۱۵ - گرما نگاشت DSC مربوط به نرم‌کننده 2EHN.

محاسبه پارامتر حلالیت نرم کننده نیترات استری با استفاده از مشارکت گروه سازنده: مهم ترین معیاری که برای بیان انحلال پلیمر در حلال یا نرم کننده‌ها استفاده می‌شود، پارامتر حلالیت است. پارامتر حلالیت به وسیله برابردسون brydson [۱۶] و با استفاده از معادله (۳-۳) زیر تعریف می‌شود.

$$\delta = \left[\frac{(\Delta H_{vap} - RT)}{V_m} \right]^{0.5} \quad (3-3)$$

در این معادله ΔH_{vap} گرمای نهان تبخیر ماده است که برآوردی از انرژی چسبندگی بین مولکول‌های ماده مورد نظر است، R ثابت جهانی گازها، T دمای و V_m حجم مولی است. معادله فوق را می‌توان به صورت معادله (۴-۳) مجدداً بازنویسی کرد.

$$\delta = \left[\frac{(E_{coh})}{V_m} \right]^{0.5} \quad (4-3)$$

در صورت حذف همه نیروهای بین مولکولی، انرژی چسبندگی E_{coh} یک ماده در فاز متراکم برآوردی از افزایش انرژی درونی در یک مول از ماده است. هانسن نشان داد که پارامتر حلالیت تعریف شده به وسیله هیلد براند و اسکات در برگیرنده مشارکت نیروهای دو قطبی - دو قطبی و پیوندهای هیدروژنی نیست. لذا پارامتر حلالیت را با معادله (۵-۳) تعریف کرد.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (5-3)$$

در معادله (۵-۳)، δ پارامتر حلالیت کل و δ_d ، δ_p ، δ_h به ترتیب میزان مشارکت پیوندهای هیدروژنی، دو قطبی - دو قطبی و نیروهای پراکندگی را در پارامتر حلالیت کل نشان می‌دهد. بنابراین انرژی چسبندگی کل در یک حلال یا پلیمر از جمع انرژی چسبندگی ناشی از برهم کنش‌های پراکندگی، دو قطبی - دو قطبی و پیوند هیدروژنی حاصل می‌شود.

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h$$

برای تخمین δ_d ، δ_p ، δ_h از روش‌هایی که بر مبنای مشارکت‌های ساختاری گروه‌های عاملی است، استفاده می‌شود. و پارامتر حلالیت حلال یا نرم کننده برابر با جذر مجموع مربع این سهم‌ها است [۱۵]. وانکروولن برای محاسبه میزان مشارکت، از ثابت جذب مولی F را بر طبق معادله زیر معرفی کرد.

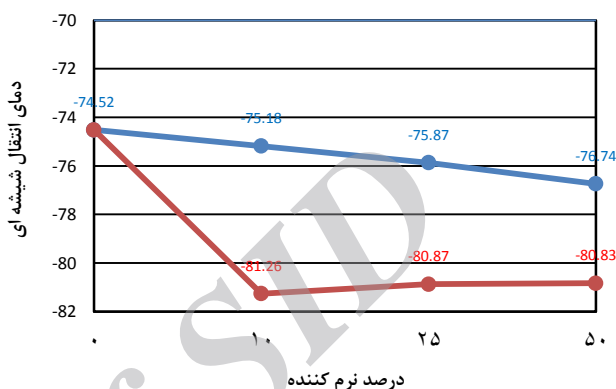
$$F = (E_{coh} \cdot V_m)^{0.5}$$

میزان مشارکت هر یک از سه جزء در پارامتر حلالیت کل، از ثابت جذب مولی و معادلات (۶-۳) استفاده شد:

$$\delta_d = \frac{\sum_i F_d}{V} \quad \text{مشارکت نیروهای پراکندگی در پارامتر حلالیت نهایی:}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum_i F_p^2}}{V} \quad \text{مشارکت نیروهای دو قطبی در پارامتر حلالیت نهایی:}$$

در این رابطه: w_1 کسر وزنی پلیمر، w_2 کسر وزنی نرم کننده، Tg_1 دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر، Tg_2 دمای انتقال شیشه‌ای نرم کننده و Tg دمای انتقال شیشه‌ای آمیزه برحسب کلوین است. این رابطه زمانی مفید است که Tg جزء خالص مشخص باشد. با توجه به شکل (۱۷)، Tg آمیزه که از معادله فاکس به دست آمد، با Tg آمیزه در حالت تجربی انحراف داشته است. این انحراف از معادله فاکس می‌توان به برهمکنش و سازگاری مناسب مخلوط نرم کننده‌ها با پیش پلیمر HTPB نسبت داد [۱۵].



شکل ۱۷- مقایسه دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) مخلوط HTPB+(EBDP+2EHN) با مقدار پیش‌بینی شده توسط معادله فاکس.

اندازه‌گیری چگالی نرم کننده‌ها: در مواد پراانرژی چگالی ماده یک خاصیت بسیار مهم در کارایی ماده محسوب می‌شود. چون نرم کننده پس از پیش پلیمر مهم ترین جزء بایندر به شمار می‌رود لذا چگالی آن برای ارتقا و افزایش چگالی پیشرانده بسیار مهم است. در نرم کننده‌های انرژی زا با افزایش گروه نیترو چگالی نرم کننده افزایش می‌یابد. چگالی دو نرم کننده با استفاده از روش پیکنومتر اندازه‌گیری شد. همچنین چگالی برای 2EHN ۰/۹۷۶ و برای ترکیب EBDP $1/116 \text{ g/cm}^3$ به دست آمد. همچنین چگالی مخلوط دو نرم کننده از معادله (۲-۳) محاسبه شد.

$$\rho_{mix} = \rho_{p1} \times \%w_1 + \rho_{p2} \times \%w_2 \quad (2-3)$$

در این رابطه w_i کسر وزنی و ρ چگالی هر یک از نرم کننده‌ها است. چگالی اندازه‌گیری شده نرم کننده‌ها و مخلوط ۵۰٪ آن‌ها در جدول (۸) نشان داده شده است.

جدول ۸- چگالی نرم کننده‌ها و مخلوط ۵۰٪ آن‌ها.

چگالی اندازه‌گیری شده (g/cm^3)	نرم کننده
۰/۹۷۶	2EHN
۱/۱۱۶	EBDP
۱/۰۴۶	2EHN+EBDP(1:1)

دارای جرم مولکولی ۲۵۰ g/mol و چگالی ۱/۱۶۷ g/cm³ است. پارامتر حلالیت ترکیب مذکور با استفاده از معادله (۳-۱۰) محاسبه گردید (جدول ۱۰).

جدول ۱۰ - محاسبه مشارکت گروه‌های سازنده در تعیین پارامتر حلالیت نرم‌کننده EBDP.

گروه سازنده	$\sum F_d$
2×-NO ₂	2×500
6×-CH ₂	6×270
2×CH ₃	2×420
-C-	70
2×-O-	2×100
Total = (J.cm ⁻³) ^{0.5}	3590

گروه سازنده	$\sum F_p^2$
2×-NO ₂	2×10702
6×-CH ₂	6×0
2×CH ₃	2×0
-C-	0
2×-O-	2×4002
Total = (J.cm ⁻³) ^{0.5}	2609800

گروه سازنده	$\sum E_h$
2×-NO ₂	2×1500
6×-CH ₂	6×0
2×CH ₃	2×0
-C-	0
2×-O-	2×3000
Total = (J.cm ⁻³) ^{0.5}	9000

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{250.3}{1.16} = 215.7, \quad \delta_d = \frac{3590}{215.7} = 16.64,$$

$$\delta_p = \frac{2609800^{1/2}}{179.5} = \frac{1615.48}{215.7} = 7.48, \quad \delta_h = 6.45$$

$$\delta_{EBDP} = \sqrt{276.88 + 55.95 + 41.60} = 19.3 (J.cm^{-3})^{0.5}$$

محاسبه پارامتر حلالیت مخلوط نرم‌کننده های 2EHN و EBDP: پارامتر حلالیت مخلوط دو نرم‌کننده از معادله (۳-۷) محاسبه می‌شود.

$$\delta = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2 \quad (۳-۷)$$

در این رابطه δ_1 و δ_2 و ϕ_1 و ϕ_2 به ترتیب پارامتر حلالیت و کسر حجمی نرم‌کننده‌های 2EHN و EBDP است.

مشارکت پیوندهای هیدروژنی در پارامتر حلالیت نهایی: $\delta_h = \sqrt{\frac{\sum_i E_h}{V}}$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (۳-۶)$$

محاسبه پارامتر حلالیت فاصله ۲-اتیل-۲-بوتیل-۱-دی نیترات (2EHN): ترکیب ۲-اتیل-۲-بوتیل-۱-دی نیترات دارای جرم مولکولی ۱۷۵/۲ g/mol و چگالی ۰/۹۷۵ g/cm³ است. پارامتر حلالیت ترکیب مذکور با استفاده از معادلات (۳-۶) محاسبه گردید (جدول ۹).

جدول ۹ - محاسبه مشارکت گروه‌های سازنده در تعیین پارامتر حلالیت نرم‌کننده 2EHN.

گروه سازنده	$\sum F_d$
1×-NO ₂	500
5×-CH ₂	5×270
2×CH ₃	2×420
-CH-	80
-O-	100
Total = (J.cm ⁻³) ^{0.5}	2870

گروه سازنده	$\sum F_p^2$
1×-NO ₂	1070 ²
5×-CH ₂	5×0
2×CH ₃	2×0
-CH-	0
-O-	400 ²
Total = (J.cm ⁻³) ^{0.5}	1304900

گروه سازنده	$\sum E_h$
1×-NO ₂	1500
5×-CH ₂	5×0
2×CH ₃	2×0
-CH-	0
-O-	3000
Total = (J.cm ⁻³) ^{0.5}	4500

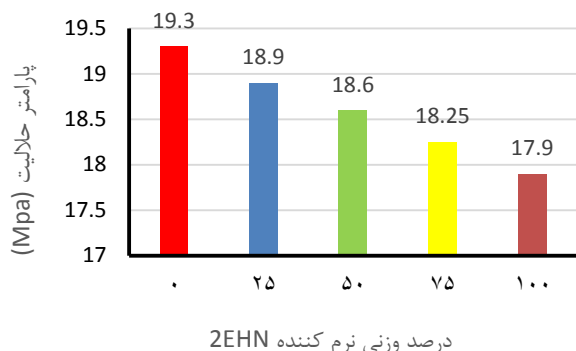
$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{175.2}{0.976} = 179.5, \quad \delta_d = \frac{2870}{179.5} = 15.98,$$

$$\delta_p = \frac{1304900^{1/2}}{179.5} = \frac{1142.32}{179.5} = 6.36, \quad \delta_h = 5$$

$$\delta_{2EHN} = \sqrt{255.36 + 40.44 + 25} = 17.9 (J.cm^{-3})^{0.5}$$

محاسبه پارامتر حلالیت ۲-اتیل-۲-بوتیل-۱-دی نیترات (2EHN): ترکیب ۲-اتیل-۲-بوتیل-۱-دی نیترات پروپان (EBDP): ترکیب ۲-اتیل-۲-بوتیل-۱-دی نیترات پروپان

اختلاف پارامتر حلالیت HTPB و مخلوط دو نرم کننده، می تواند معیاری از امتزاج پذیری نرم کننده ها در پیش پلیمر باشد. جدول (۱۱) پارامتر امتزاج پذیری ($\Delta\delta$) را برای هریک از نرم کننده ها و مخلوط آن ها نشان می دهد.



شکل ۱۸ - پارامتر حلالیت برحسب درصد وزنی Φ_1 (درصد وزنی 2EHN).

برای کسرهای وزنی مختلف دو نرم کننده پارامتر حلالیت مخلوط آن ها حساب شد و نمودار آن در شکل (۱۸) ارائه شده است. برای مثال پارامتر حلالیت ترکیب (۱:۱) دو نرم کننده با استفاده از رابطه فوق به شرح زیر محاسبه شد.

$$\delta = \frac{17.9+19.3}{2} = 18.6 \text{ (J.cm}^{-3}\text{)}^{0.5}$$

اختلاف پارامتر حلالیت پلیمر و نرم کننده، پارامتر امتزاج پذیری نامیده می شود، بر طبق نظریه سازگاری هر چه اختلاف پارامتر حلالیت دو ترکیب کمتر باشد، امتزاج پذیری دو ترکیب بیشتر است. امتزاج پذیری به ساختار مولکولی و گروه های عاملی دو ترکیب بستگی دارد. هر چه دو ترکیب از نظر ساختار مولکولی و گروه های عاملی شباهت بیشتری به هم داشته باشند، اختلاف پارامتر حلالیت کمتری دارند و امتزاج پذیری بیشتر هستند. با توجه به این که پارامتر حلالیت رزین HTPB برابر با $17/73 \text{ (J.cm}^{-3}\text{)}^{0.5}$ است، لذا محاسبه

جدول ۱۱ - پارامتر امتزاج پذیری رزین HTPB با نرم کننده های خالص و مخلوط آن ها.

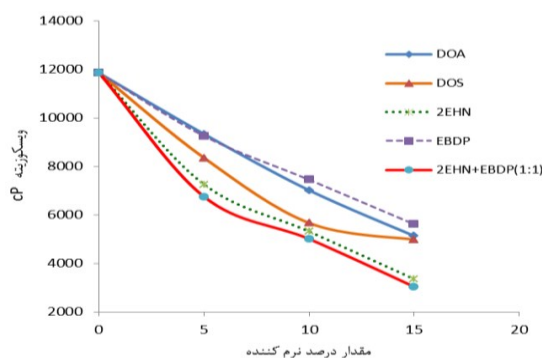
$(2\text{EHN}\% + \text{EBDP}\%) \text{ (J.cm}^{-3}\text{)}^{0.5}$					پارامتر حلالیت نرم کننده
(۱۰۰ : ۰)	(۷۵ : ۲۵)	(۵۰ : ۵۰)	(۲۵ : ۷۵)	(۰ : ۱۰۰)	
۱۷/۹	۱۸/۲۵	۱۸/۶	۱۸/۹	۱۹/۳	پارامتر حلالیت پیش پلیمر HTPB $17/73 \text{ (J.cm}^{-3}\text{)}^{0.5}$
پارامتر امتزاج پذیری ($\Delta\delta$)					
۰/۱۷	۰/۵۲	۰/۸۷	۱/۱۷	۱/۷۵	

شکل (۱۹) تغییرات گرانیروی HTPB در غلظت های مختلف از نرم کننده ها را نشان می دهد. در غلظت های کمتر از ۵٪، گرانیروی رزین HTPB توسط نرم کننده 2EHN و مخلوط ۵۰٪ دو نرم کننده 2EHN+EBDP به شدت کاهش می یابد ولی در غلظت های بالاتر از ۵٪، شیب کاهش گرانیروی کمتر شده و همچنان مخلوط ۵۰٪ دو نرم کننده 2EHN+EBDP کمترین گرانیروی را نشان می دهد. در نتیجه امتزاج پذیری و فرآیند پذیری پیشرانده های مرکب حاوی مخلوط ۵۰٪ دو نرم کننده با پیش پلیمر HTPB نسبت به سایر نرم کننده ها مناسب تر است.

جدول ۱۳ - تغییرات گرانیروی HTPB در حضور ترکیب درصدهای مختلف از نرم کننده ها.

ترکیب درصد نرم کننده				آمیزه
٪۱۵	٪۱۰	٪۵	٪۰	
گرانیروی (cP, 21°C)				
۵۱۳۳	۷۰۱۷	۹۳۳۳	۱۱۸۵۰	HTPB+DOA
۴۹۸۳	۵۶۶۷	۸۳۵۰	۱۱۸۵۰	HTPB+DOS
۳۳۵۸	۵۳۱۷	۷۲۵۸	۱۱۸۵۰	HTPB+2EHN
۵۶۱۷	۷۴۵۰	۹۲۵۰	۱۱۸۵۰	HTPB+EBDP
۳۰۴۰	۵۰۱۰	۶۷۵۰	۱۱۸۵۰	HTPB+ 50%2EHN+50%EBDP

خواص فرآیند پذیری: کاهش گرانیروی مخلوط "پلیمر + نرم کننده" نشان دهنده فرآیند پذیری خوب یک نرم کننده است. گرانیروی نرم کننده نیترو استری 2EHN و EBDN در دمای ۲۱ °C به ترتیب ۲۱ cP و ۱/۶ و ۱/۴ اندازه گیری شد. همچنین جدول (۱۳) و شکل (۱۹) تغییرات گرانیروی پیش پلیمر HTPB در دمای ثابت ۲۰ °C را با ترکیب درصدهای مختلف از نرم کننده های خنثی و انرژی زا بررسی و ارائه شده است.



شکل ۱۹ - تغییرات گرانیروی HTPB در حضور ترکیب درصدهای مختلف از نرم کننده ها.

۴- نتیجه‌گیری

مراجع

- [1] Wypych, G. "Handbook of Plasticizers"; Chem. Tec. Publishing, Toronto, Canada, 2004, Ch.1, pp.3-5.
- [2] Elbeih, A.; Zeman, S.; Pachman, J. "Effect of Polar Plasticizer on the Characteristics of Selected Cyclic Nitramines"; Central European Journal of Energetic Material 2013, 339-343.
- [3] Wypych, G. "handbook of Plasticizers"; Chem. Tec Publishing, Toronto, Canada 2004, Ch. 2, 9-6.
- [4] kumari, D.; Balaksh R.; Banerjee, S. "Energetic Plasticizers for Gun & Rocket Propellants"; Review Journal of Chemistry 2012, 2, 240-262.
- [5] Weits, A.; Shulman, H.; Steiner, R. "Energetic Plasticizer for Explosive Charges"; US Patent 8,002,916, 2011.
- [6] Straessler, N.; Paraskos, A.; Kramer, M. "Methods of Producing Nitrate Esters"; US Patent 20120130155, 2012.
- [7] Chavez, D.; Naud, D.; Hiskey, M. "Process for the Preparation of an Energetic Nitrate Ester"; US Patent 8,609,880, 2013.
- [8] kumari, D.; Patil, M.; Singh, H. "Synthetic Approach to Novel Azido Ester and Their Utility as Energetic Plasticizer"; RSC Adv. 2014, 39924-39933.
- [9] Senichev, V. Y.; Tereshatov, V. V. "Theories of Compatibility"; Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russia, 2002, 123-134.
- [10] Babu, R. J.; Brostow, W. I.; Kalogeras, M.; Sathigari S. "Glass Transitions in Binary Drug Polymer Systems"; Mater. Let. 2009, 2666-2668.
- [11] Danials, P. H.; Cabrea, A. "Plasticizer Compatibility Testing: Dynamic Mechanical Analysis and Glass Transition Temperatures"; J. Vinyl Addit. Techn. 2015, 21, 1, 7-11.
- [12] Adolf, E.; Oberth, H. "Energetic Plasticizers for Polybutdiene-Type Solid Propellant Binders"; U.S. Patent 5,578,789, 2006.
- [13] Francisco, M. A.; Krylowski, J. "Thermal Oxidative and Catalytic Chemistry of Organic Nitrates"; Energ. Fuel. 2010, 24, 2831-2839.
- [14] Fukui, K. "Role of frontier orbitals in chemical reactions"; Science, 1982, 218, 4574.
- [15] Burlakva, E.; Shilov, A. E.; Varfolomeev, S. D.; Zaikov, G. "Chemical and Biological Kinetic"; CRC press, 2005, 1, 421
- [16] Brydson, J. A. "Rubber Chemistry: Applied Science"; London, UK, 1978.

رزین HTPB مهم‌ترین و پرکاربردترین بایندر پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی به شمار می‌رود که قابلیت پذیرش بار جامد بسیار بالایی دارد ولی علیرغم این مزیت، این رزین از نقطه نظر انرژی، یک پیش پلیمر خنثی محسوب می‌شود و امکان افزایش نرم‌کننده‌های انرژی‌زا متداول در آمیزه‌های بر پایه آن وجود ندارد. بررسی‌های تئوری انجام‌شده نشان می‌دهد که نیترات استرهای آلیفاتیک با تعداد کربن ۶ تا ۱۸ کربن و با نسبت تعداد اتم کربن به گروه $C-ONO_2$ بیشتر از ۴، امتزاج پذیری خوبی با رزین HTPB دارند. در این تحقیق ابتدا دو نرم‌کننده نیترات استری انتخاب و به سه روش متفاوت سنتز شد که بهترین راندمان نیتراسیون در روش مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک به دست آمد. با توجه به نتایج آزمون DSC/TGA، مشخص گردید که نرم‌کننده EBDP نسبت به نرم‌کننده 2EHN سنتز شده دارای پایداری حرارتی و همچنین گرمای احتراق کمتری است. که علت آن ماهیت متفاوت واکنش‌های گرماگیر در تجزیه حرارتی دو نرم‌کننده است. دمای انتقال شیشه‌ای نرم‌کننده‌ها به روش DSC اندازه‌گیری شد. مقدار T_g برای این دو نرم‌کننده سنتز شده بین ۸۰- تا ۸۱- درجه سلسیوس به دست آمد. با توجه به اینکه دمای انتقال شیشه‌ای برای این دو نرم‌کننده پایین‌تر از پیش پلیمر HTPB است. بنابراین مخلوط این دو نرم‌کننده موجب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای HTPB می‌شوند. همچنین گرمای حاصل از احتراق دو نرم‌کننده برای به‌کارگیری در آمیزه پیشرانده مرکب قابل‌قبول و خوب است. چگالی نرم‌کننده‌های سنتز شده برای ارتقا و افزایش چگالی پیشرانده جامد مرکب مناسب است. سازگاری نرم‌کننده‌های سنتز شده در پیش پلیمر HTPB به طور تئوریک با استفاده از پارامتر حلالیت هانسن محاسبه شد و نتایج پارامتر امتزاج پذیری، مؤید سازگاری مناسب مخلوط ۵۰٪ نرم‌کننده‌ها با رزین HTPB است. همچنین به‌صورت تجربی و با استفاده از روش DSC، امتزاج پذیری مخلوط نرم‌کننده‌ها با پیش پلیمر HTPB بررسی شد و ظهور یک دمای انتقال شیشه‌ای ($7/81$ °C) بیانگر سازگاری این دو ترکیب با HTPB است. برای بررسی اثر این دو نرم‌کننده در فرایند پذیری کاهش گرانیوی رزین HTPB، اندازه‌گیری گرانیوی رزین در غلظت‌های ۵ تا ۱۵٪ از نرم‌کننده‌های سنتز شده و نرم‌کننده DOA و DOS انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین کاهش گرانیوی، مربوط به آمیزه حاصل از مخلوط ۵۰/۵۰ دو نرم‌کننده سنتزی و رزین HTPB است. نتایج نشان داد که مخلوط یکسان از دو نرم‌کننده 2EHN و EBDP قابلیت استفاده در آمیزه‌های پیشرانده مرکب را به عنوان یک نرم‌کننده انرژی‌زا سازگار با HTPB دارد.