

سنتز و فرمولاسیون سیستم بایندر - نرم کننده NHTPB-NPB و بررسی خواص عملکردی آن در PBXN-109 اصلاح شده

مهدی اشرفی^۱، حسین فخرائیان^{۲*}، محمدعلی دهنوی^۳

۱- دانشجوی دکتری ۲ و ۳- دانشیار، دانشگاه جامع امام حسین (ع)

(تاریخ وصول: ۹۵/۱/۱۷، تاریخ پذیرش: ۹۵/۲/۶)

چکیده

در این تحقیق نیتراسیون پلی بوتادیان (PB) با وزن مولکولی پایین، از طریق یک روش معمول و ارزان انجام شد. محصول NPB (نیترو پلی بوتادیان) توسط تکنیک‌های FT-IR، ¹H-NMR، GPC، TGA، DSC و ... مورد بررسی قرار گرفت. سپس نرم‌کننده پلیمری پراورشی NPB به همراه بایندر پلی بوتادیان نیترو شده و خاتمه یافته با هیدروکسیل (NHTPB) به ترتیب جایگزین نرم‌کننده خنثی دی اکتیل آدیپات (DOA) و بایندر پلی بوتادیان خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB) در PBXN-109 شدند و فرمولاسیون جدید با سیستم بایندر پراورشی، با نام PBXN-109EB تهیه شد. دانسیته، سختی، پایداری در خلاء، خواص مکانیکی، ویسکوزیته، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، حساسیت و خواص عملکردی PBXN-109EB نسبت به PBXN-109 استاندارد مقایسه شد. نتایج نشان داد که PBX جدید نه تنها الزامات PBXN-109 را دارد، بلکه خواص عملکردی بهینه شده‌ای را در سرعت، فشار، ایمپالس و پارامترهای ظاهری انفجار دارد. بنابراین سیستم بایندر NHTPB/NPB (بایندر/نرم‌کننده) می‌تواند به عنوان یک سیستم بایندر پراورشی جدید در مواد منفجره پلیمری با عملکرد بالا به کار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: نیترو پلی بوتادیان (NPB)، بایندر پراورشی، مواد منفجره پلیمری (PBX)، خواص عملکردی.

Synthesis and Formulation of NHTPB-NPB Binder-Plasticizer and Investigation of its Performanc Properties in Modifide PBXN-109

M. Ashrafi, H. Fakhraian*, M. A. Dehnavi

Imam Hossein University, Tehran

(Received: 4/5/2016, Accepted:4/25/2016)

Abstract

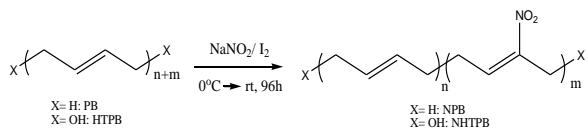
In this work, nitration of low molecular weight polybutadiene (PB) by a convenient and inexpensive procedure has been investigated. The NPB product (Nitropolybutadiene) was characterized by FT-IR, ¹H-NMR, GPC, TGA, DSC etc. Then NPB energetic polymer plasticizer and nitro-hydroxyl terminated polybutadiene (NHTPB) binder have been replaced with dioctyl adipate (DOA) inert plasticizer and HTPB binder in PBXN-109, respectively and the new formulation was prepared with energetic binder system as named PBXN-109EB. Density, hardness, vacuum stability, mechanical property, viscosity, glass transition temperatures (T_g), sensitiveness and performance properties of PBXN-109EB were compared to standard PBXN-109. The results show that new PBX not only has all requirements of PBXN-109, but also has enhanced performance properties in velocity, blast pressure, impulse and visual parameters of explosion. So NHTPB/NPB binder system (binder/plasticizer) can be used as a new energetic binder system in high performance polymer bonded explosives.

Keywords: Nitropolybutadiene (NPB), Energetic Binder, Polymer Bonded Explosive (PBX), Performance Properties.

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

۱- مقدمه

نرم‌کننده DOA می‌باشد، به ترتیب توسط NHTPB و NPB جایگزین شده و خواص مکانیکی، ایمنی و عملکردی PBX تولید شده‌ی جدید، که PBXN-109EB نامیده شد، نسبت به PBXN-109 استاندارد [۱۱] مقایسه می‌شوند.



شکل ۱- سنتز نرم‌کننده NPB و بایندر NHTPB

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پلی‌بوتادی‌ان با ریز ساختار سیس % ۷۲، ترانس % ۲۷ و وینیل % ۱ ($M_n = 2670 \text{ g mol}^{-1}$ اندازه‌گیری شده توسط کروماتوگرافی ژل تراوایی^۸) از شرکت آلدريج^۹ تهیه شد. HTPB سنتزی (با ویسکوزیته 6527 cp در 25°C و $M_n = 5252 \text{ g mol}^{-1}$ به‌وسیله GPC و $T_g = -78/8^\circ\text{C}$) و RDX^{10} دوجزی (پیش مخلوط ۹۵ به ۵ از درشت به ریز) از صنعت تهیه شد. تمامی حلال‌ها و سایر مواد شیمیایی نیز بدون خالص‌سازی قبلی، از شرکت مرک^{۱۱} تهیه شدند.

۲-۲- تجهیزات

آنالیز FT-IR توسط دستگاه طیف‌سنج PerkinElmer انجام شد. $^1\text{H-NMR}$ توسط دستگاه Bruker 250 MHz با استفاده از تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی و حلال CDCl_3 انجام شد. آنالیزهای وزن‌سنجی حرارتی^{۱۲} (TGA) و کالری‌متری روبشی تفاضلی^{۱۳} (DSC) با استفاده از دستگاه Mettler Toledo DSC1 در محیط نیتروژن و با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C min}^{-1}$ انجام گرفت. دمای انتقال شیشه‌ای به وسیله DSC 200 F3 maia در محیط نیتروژن و با جریان 50 ml min^{-1} در محدوده‌ی دمایی 150°C تا 150°C با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C min}^{-1}$ انجام گرفت. مقادیر وزن مولکولی به‌وسیله دستگاه GPC مدل Addon با حلال تترا هیدروفوران (THF) و استاندارد پلی‌استایرن انجام پذیرفت. اندازه‌گیری‌های ویسکوزیته نیز توسط ویسکومتر Brookfield مدل DV-II + Pro صورت گرفت. دانسیته نیز توسط ترازوی METTLER TOLEDO مدل AG 285 اندازه‌گیری شد. آزمون‌های تنش و ازدیاد طول نیز توسط دستگاه Hiwa 200 با سرعت کشش 500 mm min^{-1} و بر اساس استاندارد ASTM D638 انجام شد. آزمون سختی نیز بر اساس استاندارد

عموماً، نرم‌کننده‌ها به عنوان مایعات غیر واکنش‌پذیر، به منظور اصلاح فرآیند پذیری و خواص مکانیکی ترکیبات انفجاری در دمای پایین مورد استفاده قرار می‌گیرند. نرم‌کننده‌های پراانرژی نه تنها منجر به اصلاح فرآیند پذیری و خواص در دمای‌های پایین می‌شوند، بلکه خواص انرژیزایی کلی فرمولاسیون را نیز بهبود می‌بخشند. به هر حال نرم‌کننده‌ها با وزن مولکولی پایین (به‌ویژه در فرمولاسیون با بایندر پراانرژی)، مشکل مهاجرت دارند که این مسئله در طی یک مدت زمان مشخص، منجر به از دست رفتن نرم‌کننده می‌شود. یک راه حل امیدبخش برای حل این مسئله، استفاده از پلیمرهای پراانرژی با وزن مولکولی پایین ($200-3000 \text{ g mol}^{-1}$) و با ساختاری مشابه با بایندر می‌باشد [۱]. این راه‌حل، یک سری مزایا شامل: سازگاری عالی با بایندرهای پراانرژی جدید، فراریت پایین، دمای انتقال شیشه‌ای پایین، کاهش جا به جایی نرم‌کننده، خواص احتراقی خوب و ویژگی‌هایی خطرزایی کاهش یافته می‌باشد [۲-۳]. با توجه به این مسئله، اخیراً پلیمرهای ^1GAP و $^2\text{GLYN}$ با وزن مولکولی پایین، به ترتیب به عنوان نرم‌کننده‌های پلیمری پراانرژی برای بایندرهای GAP و PGN مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

در این مقاله، یک نرم‌کننده پلیمری پراانرژی جدید (NPB) که فراریت کم و سازگاری عالی با بایندر NHTPB^۴ دارد، از طریق نیتراسیون پلی‌بوتادی‌ان تهیه شده است. برای حفظ خواص فیزیکی-شیمیایی، نیتراسیون حداکثر تا % ۱۰ درصد پیوندهای دوگانه انجام گرفت. نیتراسیون به وسیله روش گزارش شده برای نیتراسیون $^5\text{HTPB}$ [۶] با استفاده از نسبت‌های مولی مختلف از نیتریل یدید انجام گرفت. این روش نسبت به سایر روش‌های نیتراسیون که تاکنون ارائه شده است [۷-۹]، روشی ارزان و تک‌مرحله‌ای است. شکل (۱) سنتز سیستم بایندر پراانرژی NHTPB/NPB را نشان می‌دهد. استفاده از سیستم‌های بایندر خنثی (مانند HTPB و نرم‌کننده DOA^۶) انرژی خروجی فرمولاسیون‌های مواد منفجره پلیمری^۷ مانند PBXN-109 را (که حدود % ۱۵ کل فرمولاسیون را تشکیل می‌دهند) کاهش می‌دهد. لذا اخیراً جایگزین کردن سیستم بایندر پراانرژی به جای سیستم بایندر خنثی که منجر به بهینه شدن انرژی خروجی در فرمولاسیون‌های PBX می‌شود، مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال برخی بایندرهای پراانرژی مانند Poly(GLYN) همراه با نرم‌کننده K10 یا الیگومر GLYN برای بهبود خواص عملکردی PBX، مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۰]. در این مقاله، سیستم بایندر خنثی در PBXN-109 که شامل بایندر HTPB

8- Gel Permeation Chromatography (GPC)
9- Aldrich
10- Cyclo Trimethylene Trinitramine (RDX)
11- Merck
12- Thermal Gravimetry Analysis (TGA)
13- Differential scanning calorimetry (DSC)

1- Glycidylazide Polymer
2- Glycidyl Nitrate
3- Nitropolybutadiene (NPB)
4- Nitro-Hydroxyl Terminated Polybutadiene (NHTPB)
5- Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB)
6- Dioctyl Adiphate (DOA)
7- Polymer Bonded Explosive (PBX)

همزن دو پروانه‌ای^۲ به صورت ذیل تهیه شدند. در ابتدا سیستم‌های بایندر، شامل مخلوط HTPB-DOA برای تهیه PBXN-109 و مخلوط NHTPB-NPB برای تهیه PBXN-109EB (% ۱۴/۷ با نسبت‌های ۱:۱) در همزن مجهز به خلاء ریخته شده و در دمای °C ۷۰ به مدت ۳ ساعت گاززدایی شدند. سپس RDX پیش مخلوط شده (% ۶۴، به عنوان ماده انفجاری) و پودر آلومینیوم کروی و میکرونیزه (% ۲۰، به عنوان سوخت) طی سه مرحله به همزن اضافه شده تا به خوبی با سیستم‌های بایندر مخلوط شوند. در ادامه ایزوفورن دی ایزوسیانات، IPDI (% ۰/۹۶ با نسبت ۱:۱ ایزوسیانات/بایندر، به عنوان عامل پخت) به ظرف واکنش اضافه شده و بعد از ۱۵ دقیقه هم‌زدن، دی بوتیل تین دی لورات، DBTDL (% ۰/۰۲، به عنوان کاتالیست) و N,N-دی(۲-هیدروکسی اتیل) دی متیل هیدانتوئین، DHE (% ۰/۲۶، به عنوان عامل پیوندی) اضافه شده و بعد از ۳۰ دقیقه اختلاط و ۱۰ دقیقه خلاء، مخلوط در قالب‌های استوانه‌ای پلی اتیلن (قطر داخلی ۹۴ mm، ارتفاع ۹۵ mm و ضخامت دیواره ۲ mm) و قالب‌های فولادی (با ابعاد ۲۴ mm × ۲۲۰ mm) ریخته شده و به مدت یک هفته در دمای °C ۷۰ در آون پخت شدند.

نمونه سازی: برای اندازه‌گیری فشار، ایمپالس و پارامترهای ظاهری انفجار، نمونه‌های PBXN-109 و PBXN-109EB در قالب‌های پلی اتیلنی ریخته‌گری شدند و برای اندازه‌گیری خواص فیزیکی- مکانیکی، حساسیت و سرعت انفجار، نمونه PBXN-109EB در قالب‌های فولادی ریخته‌گری شد. سایر خواص PBXN-109 نیز از منابع آورده شده است. همچنین تمام آزمون‌های انفجار با خرج کمکی C4 و چاشنی M8 انجام شده و دانسیته خرج‌ها برابر با $0.94 \pm 0.165 \text{ g cm}^{-3}$ بود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتر و بررسی خواص NPB

روش ارائه شده در بخش تجربی یک روش نیتراسیون تک مرحله‌ای و نسبتاً ارزان می‌باشد. سنتر NPB در نسبت‌های مولی بالایی از سدیم نیتريت و ید منجر به تشکیل پلیمر ویسکوز و غیرقابل حل می‌شود. در روش ارائه شده نسبت‌های مولی واکنش دهنده‌ها به منظور تهیه یک نرم‌کننده مناسب و خوب برای بایندر NHTPB بهینه شده‌اند. برای NHTPB، به علت M_n بالای ماده اولیه، نسبت‌های مولی سدیم نیتريت و ید نسبت به تهیه NPB پایین‌تر انتخاب شدند تا ماهیت ذاتی بایندر تغییر نکند. طیف FT-IR مربوط به NPB (شکل ۲) پیک‌هایی را برای نیترو اولفین غیراشباع در ناحیه 1335 cm^{-1} و 1520 cm^{-1} نشان می‌دهد. پیک متوسط در ناحیه 1335 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه NO_2 و پیک قوی در ناحیه 1520 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن گروه NO_2 بوده که در نیترو آلیفاتیک‌ها معمولاً نوار موجود در فرکانس پایین‌تر از شدت کمتری نسبت به نوار موجود در

Shore A و D2240 تو سب دستگاه Hiwa انجام شد. آزمون پایداری در خلاء بر اساس استاندارد MIL-STD-1751A (۴۸ ساعت در °C ۱۰۰) انجام شد. همچنین تست‌های حساسیت به ضربه به روش سقوط وزنه (وزنه ۵ kg از ارتفاع ۶۰ cm) و با استفاده از روش Bruceton staircase و تست حساسیت به اصطکاک نیز با استفاده از دستگاه استاندارد Julius Peter's با قابلیت بارگیری ۳۶ kg انجام شد. سرعت انفجار بر اساس استاندارد دفاعی ایران (IDS-196) توسط حسگرهای فیبر نوری اندازه‌گیری شد. فشار بلاست و ایمپالس انفجار نیز توسط مبدل‌های پیزوالکتریک مدل A 603B (از شرکت Swiss Kistler) اندازه‌گیری شد. پارامترهای ظاهری انفجار نیز توسط دوربین سرعت بالا (۳۰۰ fps) بدست آمد.

۳-۲- سنتر NPB و NHTPB

پلی بوتادیان، PB (۱۰/۶۸ g، ۴ mmol) در یک بالن ته‌گرد ریخته شده و در اتیل استات (۱۲۰ mL) حل می‌شود. یک محلول از سدیم نیتريت (۷/۰ g، ۱۰۱ mmol) در اتیلن گلیکول (۶ mL) و آب (۱۴ mL) از بالا به محلول پلی‌بوتادیان اضافه می‌شود. محتوای واکنش هم زده شده و توسط حمام یخ تا دمای صفر درجه سانتی‌گراد سرد می‌شود. سپس ید (۱۰/۰ g، ۳۹/۵ mmol) به ظرف واکنش اضافه شده و هم زدن به مدت ۹۶ ساعت در دمای اتاق ادامه می‌یابد. فاز آلی جدا شده و با محلول ۱۰٪ سدیم تیوسولفات شسته شده تا بی‌رنگ شود. سپس با محلول‌های سدیم هیدروژن کربنات و سدیم کلراید اشباع شسته و با سدیم سولفات بدون آب، خشک می‌گردد و پس از قراردادن در تبخیرکن چرخان^۱ حلال جدا و محصول نهایی به دست می‌آید.

NPB: FT-IR (KBr): $\nu = 1335, 1520, 1650 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, ۲۵۰ MHz): ۷/۰۹، ۴/۵۵-۵/۳۷، ۳/۶ ppm و ۷/۶ ppm و ویسکوزیته در °C ۲۵ (cp): ۲۲۸۰، دانسیته در °C ۲۵ (g cm^{-3}): ۱/۰۸، وزن مولکولی (GPC, M_n , g mol^{-1}): ۲۸۰۷، دمای انتقال شیشه‌ای (°C): ۸۷/۲-.

همچنین NHTPB نیز به همین روش اما با مقادیر کمتری از واکنش دهنده‌ها سنتر شد: HTPB (۲/۱۰ g، ۴ mmol)، سدیم نیتريت (۳/۰ g، ۴۲ mmol) و ید (۴/۰ g، ۱۶ mmol).

NHTPB: FT-IR (KBr): $\nu = 1338, 1554, 1640, 3342 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, ۲۵۰ MHz): ۴/۱۷ و ۷/۱ ppm و ویسکوزیته در °C ۲۵ (cp): ۱۵۸۳۷، دانسیته در °C ۲۵ (g cm^{-3}): ۱/۱، وزن مولکولی (GPC, M_n , g mol^{-1}): ۵۶۱۴، دمای انتقال شیشه‌ای (°C): ۷۶/۹-.

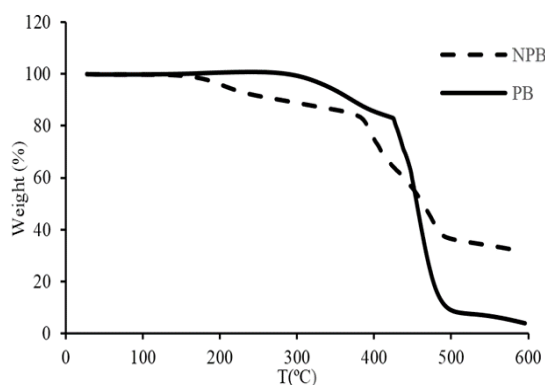
۳-۲-۴- تهیه PBXs های پخت شده با ایزوسیانات

فرمولاسیون‌های PBX (PBXN-109 و PBXN109EB) بر اساس درصد اجزای گزارش شده در استاندارد MIL-E-82886(OS) [۱۱] توسط

ویسکوزیته بعد از نیتراسیون در دمای ۲۵ °C از ۷۱۰ cp به ۲۲۸۰ cp رسید. میانگین وزن مولکولی و دانسیته در دمای ۲۵ °C برای NPB به ترتیب 28.07 g mol^{-1} و $1/0.8 \text{ g cm}^{-3}$ می‌باشد. دمای انتقال شیشه‌ای نیز برای NPB به علت وجود گروه‌های قطبی نیترو بر روی آن، از ۹۷/۴- (برای PB) به ۸۷/۲- افزایش می‌یابد.

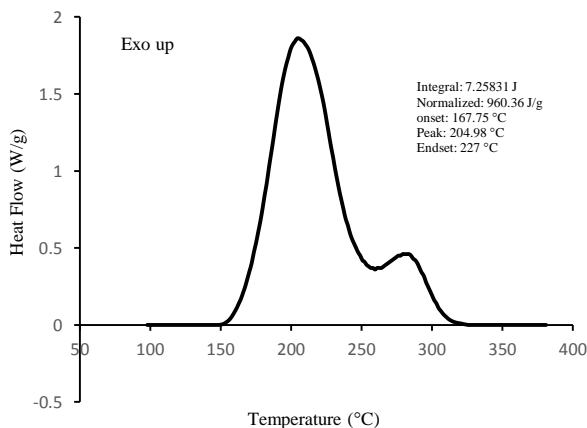
۲-۳- تجزیه حرارتی NPB

منحنی TGA مربوط به PB هیچ کاهش وزنی را تا دمای ۳۰۰ °C نشان نمی‌دهد (شکل ۴). اما NPB اولین کاهش وزنی ۱۰٪ را در دمای ۱۷۰ °C نشان می‌دهد که علت آن عمدتاً مربوط به جدا شدن گروه‌های NO_2 به منظور تشکیل HNO_2 [۱۳، ۶] و اثر خودکاتالیزی رادیکال‌های تشکیل شده ناشی از جدا شدن H (برای تشکیل HNO_2)، بر تخریب زنجیره‌ها می‌باشد. کاهش وزن بعدی نیز مربوط به تجزیه نهایی زنجیره هیدروکربنی می‌باشد.



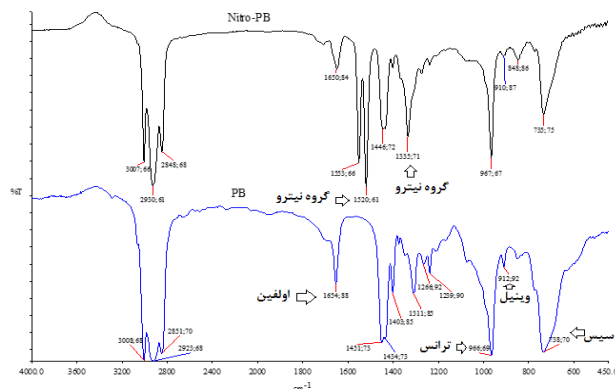
شکل ۴ - منحنی TGA مربوط به NPB (خط منقطع) و PB (خط پیوسته)

همچنین نمودار DSC برای NPB (شکل ۵) یک پیک تجزیه گرمازا را در ۲۰۴/۹۸ °C نشان می‌دهد که گرمای آزاد شده از آن $96.0/36 \text{ J g}^{-1}$ می‌باشد.



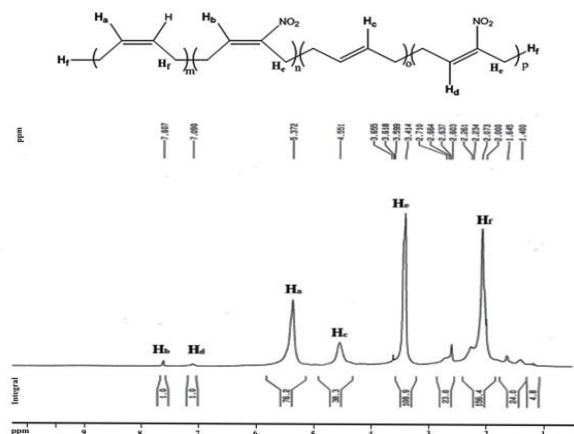
شکل ۵- منحنی DSC مربوط به NPB و سرعت گرمایش ۱۰ °C/min

فرکانس بالاتر برخوردار است [۱۲]. پیک در ناحیه 1650 cm^{-1} نیز حضور گروه‌های الکنی را نشان می‌دهد.



شکل ۲- طیف‌های FT-IR پلی‌بوتادین قبل و بعد از نیتراسیون.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به NPB (شکل ۳) جایجایی‌های شیمیایی در ۷/۰۹ و ۷/۰۶ ppm ظاهر شده در میدان ضعیف‌تر، مربوط به پروتون‌های ترانس (H_d) و سیس (H_b) مجاور نیترو اولفین می‌باشند و جایجایی شیمیایی در ناحیه ۳/۶ ppm مربوط به پروتون‌های آلیفاتیکی (H_e) نزدیک به گروه نیترو است که به میدان ضعیف جایجا شده‌اند. این جایجایی‌ها در PB وجود ندارند. یک تقریب برای محاسبه درصد نیتراسیون، مقایسه انتگرال زیر پیک برای ناحیه نیترو اولفین (۷/۰۹ و ۷/۰۶ ppm) با ناحیه اولفینی (۴/۵۵-۵/۳۷ ppm) می‌باشد. بدین صورت که اگر انتگرال زیر پیک برای ناحیه اولفینی (۱۱۴/۵) را که مربوط به ۴ پروتون (مجموع تعداد پروتون‌های سیس و ترانس که در آن پروتون‌های وینیل در نظر گرفته نشده‌اند) را با انتگرال ناحیه نیترو اولفین (۲) که مربوط به ۲ پروتون است مقایسه کنیم، نیتراسیون تقریبی ۷٪ (۵٪ از ترانس‌ها و ۲/۵٪ از سیس‌ها) به دست می‌آید. همچنین بر اساس نسبت‌های مولی واکنش‌دهنده‌ها و آنالیز CHN ایجاد گروه‌های نیترو بر روی پیوندهای دوگانه PB، بین ۱۰-۶٪ به دست آمد.

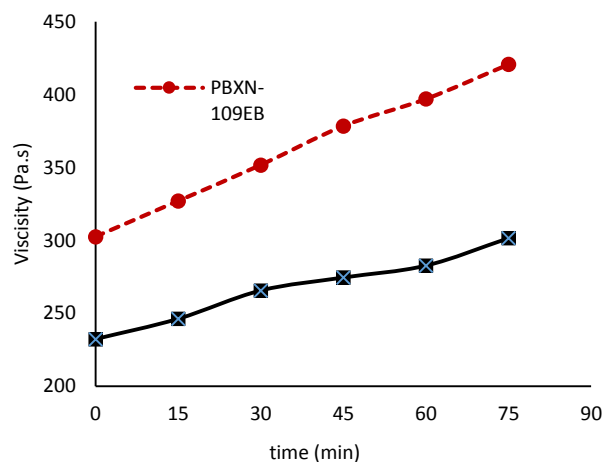


شکل ۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به NPB.

افزایش وزن مولکولی در سیستم بایندر NHTPB/NPB (در مقایسه با HTPB/DOA) به علت اتصال گروه NO_2 و همچنین برهم کنش‌های دوقطبی-دوقطبی منجر به افزایش ویسکوزیته اولیه PBXN-109EB نسبت به PBXN-109 می‌شود، اما این اختلاف در فرایند ریخته‌گری-پخت PBXN-109EB مشکلی ایجاد نمی‌کند.

جدول ۲- مقادیر ویسکوزیته برای PBX‌های پخت نشده در دمای 60°C .

| ویسکوزیته | | زمان (دقیقه) |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| PBXN-109EB (Pa.s) | PBXN-109 (Pa.s) | |
| ۳۰۲/۵ | ۲۳۲/۳ | ۰ |
| ۳۲۷/۰ | ۲۴۶/۲ | ۱۵ |
| ۳۵۱/۷ | ۲۶۵/۶ | ۳۰ |
| ۳۷۸/۴ | ۲۷۴/۵ | ۴۵ |
| ۳۹۷/۰ | ۲۸۲/۷ | ۶۰ |
| ۴۲۰/۷ | ۳۰۱/۵ | ۷۰ |



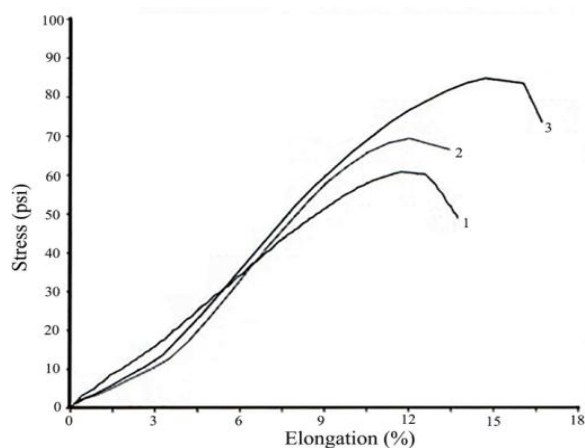
شکل ۷- نمایش تغییرات ویسکوزیته برای PBX‌های پخت نشده در دمای 60°C .

۳-۵- اندازه‌گیری خواص حرارتی PBX‌های پخت شده

دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) برای PBXN-109 و PBXN-109EB از طریق منحنی‌های DSC به ترتیب $88/4^\circ\text{C}$ و $93/2^\circ\text{C}$ می‌باشد (شکل ۸). وجود گروه‌های قطبی نیترو در سیستم بایندر پراثری NHTPB/NPB منجر به افزایش T_g در PBXN-109EB نسبت به PBXN-109 می‌شود. اما این افزایش آنقدر زیاد نیست که بر روی خواص فرایندی آن اثر منفی داشته باشد. نشان دادن دمای انتقال شیشه‌ای واحد، بیانگر آن است که در هر دو سیستم، بایندر و نرم‌کننده با یکدیگر سازگاری خوبی دارند. همچنین مشاهده می‌شود که تا دمای 150°C این دو فرمولاسیون، رفتار تخریبی از خود نشان نمی‌دهند.

۳-۳- خواص فیزیکی - مکانیکی PBXN-109EB

منحنی‌های تنش- ازدیاد طول برای سه نمونه تهیه شده از PBXN-109EB در شکل (۶) نشان داده شده است. اگرچه منحنی‌های تنش- ازدیاد طول، تکرارپذیری ایده‌آلی نداشته اما هر سه منحنی PBXN-109EB الزامات PBXN-109 را دارند. این خواص به همراه دانسیته و سختی در جدول (۱) نسبت به PBXN-109 استاندارد مقایسه شده‌اند. لذا سایر خواص نیز الزامات PBXN-109 را دارند [۱۱].



شکل ۶- منحنی‌های تنش- ازدیاد طول برای سه نمونه PBXN-109EB.

جدول ۱- مقایسه خواص فیزیکی- مکانیکی PBXN-109 و PBXN-109EB.

| PBXN-109 [۱۱] | PBXN-109EB | خواص |
|---------------|------------|---|
| ۱/۶۰ - ۱/۷۰ | ۱/۶۹ | دانسیته (g cm^{-3} در 25°C) |
| > 60 | $71/7^*$ | تنش (ماکزیمم، psi، در 25°C) |
| > 12 | $12/8^*$ | ازدیاد طول (در تنش ماکزیمم، %، در 25°C) |
| > 30 | ۷۸ | سختی، Shore A (۳۰ ثانیه در 25°C) |

*: میانگین اندازه‌گیری شده از سه نمونه ۱-۳.

۳-۴- بررسی فرآیندپذیری PBX‌های تهیه شده

مقادیر ویسکوزیته نمونه‌های پخت‌نشده از PBXN-109 و PBXN-109EB بر حسب زمان در دمای 60°C با سرعت چرخشی ۲ rpm و با اسپیندل ۱ شماره ۶۴ در جدول (۲) و شکل (۷) نشان داده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود، در ابتدای پخت، مولکول‌های پلیمر کوچک بوده و ویسکوزیته نیز پایین است. در طی فرایند پخت، به علت شبکه‌ای شدن، اندازه مولکول‌ها افزایش یافته و تحرک زنجیره‌ها نیز کاهش می‌یابد و لذا ویسکوزیته نسبت به زمان افزایش پیدا می‌کند.

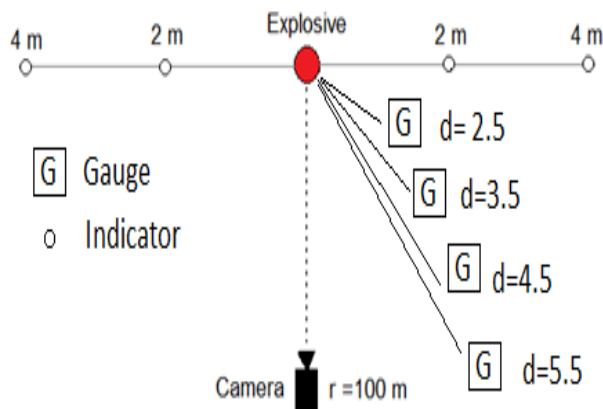
نیتراسیون حدود ۷٪ می‌باشد. البته مقادیر گزارش شده سرعت برای PBXN-109 بر طبق اظهار منبع آن [۱۵]، به علت مشکل در کالیبراسیون نرم‌افزار محاسبه سرعت، خیلی دقیق نیست. برای مثال سرعت انفجار PBXN-109 (7678 m s^{-1} با قطر ۵۰ mm) توسط تکنیک تصویربرداری دیجیتال خیلی بالا گزارش شده است [۱۵].

جدول ۴- مقایسه سرعت‌های انفجار PBXN-109 و PBXN-109EB.

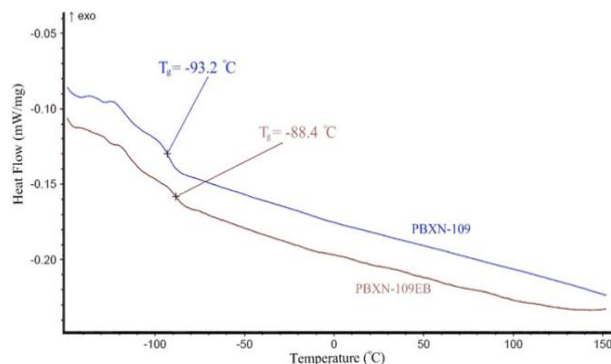
| منبع | تکنیک اندازه‌گیری | سرعت انفجار (m s^{-1}) | قطر (mm) | دانسیته (g/cm ³) | نمونه |
|-----------|---------------------|-----------------------------------|----------|------------------------------|------------|
| [۱۵] | تصویربرداری دیجیتال | ۷۳۹۱ | ۲۰ | ۱/۶۵ | PBXN-109 |
| [۱۵] | تصویربرداری دیجیتال | ۷۵۷۷ | ۳۵ | ۱/۶۵ | PBXN-109 |
| این تحقیق | حسگرهای الیاف نوری | ۷۸۶۵ | ۲۵ | ۱/۶۹ | PBXN-109EB |

۳-۸- اندازه‌گیری فشار بلاست و ایمپالس

برای اندازه‌گیری فشار و ایمپالس انفجار، نمونه PBXN-109 و PBXN-109EB هر کدام دو نمونه) بر روی یک صفحه فولادی که در ارتفاع ۲ m از زمین است، قرار می‌گیرد. حسگرهای پیزوالکتریک اندازه‌گیری فشار نیز در فاصله‌های ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ متر از خرج انفجاری و به صورت جانبی^۲ آرایش دارند (شکل ۹). نتایج به صورت پیک فشار بر حسب زمان ثبت می‌شوند. ایمپالس انفجار نیز از ناحیه زیر منحنی فشار-زمان محاسبه می‌شود [۱۶]. منحنی‌های فشار و ایمپالس برای PBXN-109 و PBXN-109EB (شکل‌های ۱۰، ۱۱ و جدول ۵) نشان می‌دهند که با افزایش فاصله حسگرها از مرکز انفجار، فشار و ایمپالس کاهش یافته و همچنین فشار و ایمپالس انفجار برای PBXN-109EB ۸-۹٪ بیشتر از PBXN-109 است.



شکل ۹- شماتیک آرایش حسگرها، شاخص‌ها و خرج انفجاری برای تست بلاست.



شکل ۸- خواص حرارتی برای PBXN-109 و PBXN-109EB با DSC.

۳-۶- آزمون‌های حساسیت

برای بررسی جابه‌جایی و فرآیندپذیری ایمن، آزمون‌های حساسیت به ضربه، اصطکاک و پایداری در خلاء برای PBXN-109EB انجام و با مقادیر گزارش شده برای PBXN-109 مقایسه شد (جدول ۳). تست‌های حساسیت نشان‌دهنده ایمن بودن فرمولاسیون PBXN-109EB می‌باشد. همچنین علیرغم بالا بودن حجم گاز آزاد شده در تست پایداری در خلاء^۱، سازگاری بایندر NHTPB و NPB قابل قبول است. این حجم گاز آزاد شده برای PBXN-109EB به علت ناپایداری ذاتی گروه‌های نیترو می‌باشد [۱۴] و طبیعتاً بیشتر از فرمولاسیون‌ها با سیستم بایندر خنثی می‌باشد. به هر حال پایداری در خلاء برای PBXN-109EB کمتر یا در محدوده‌ی سیستم‌های بایندر Poly (GLYN)-K10 ($1/2 \text{ mL/g}$) و Poly (GLYN)-GLYN oligomer ($0/97 \text{ mL/g}$) بوده و قابل قبول می‌باشد [۵].

جدول ۳- آزمون‌های حساسیت برای PBXN-109 و PBXN-109EB.

| آزمون | PBXN-109EB | PBXN-109 |
|------------------------|------------|------------|
| حساسیت به ضربه (N.m) | ۲۹/۶ | - |
| حساسیت به اصطکاک (kgf) | > ۳۶ | [۱۵] > ۳۶ |
| پایداری در خلاء (mL/g) | ۰/۹۱ | [۱۱] < ۰/۵ |

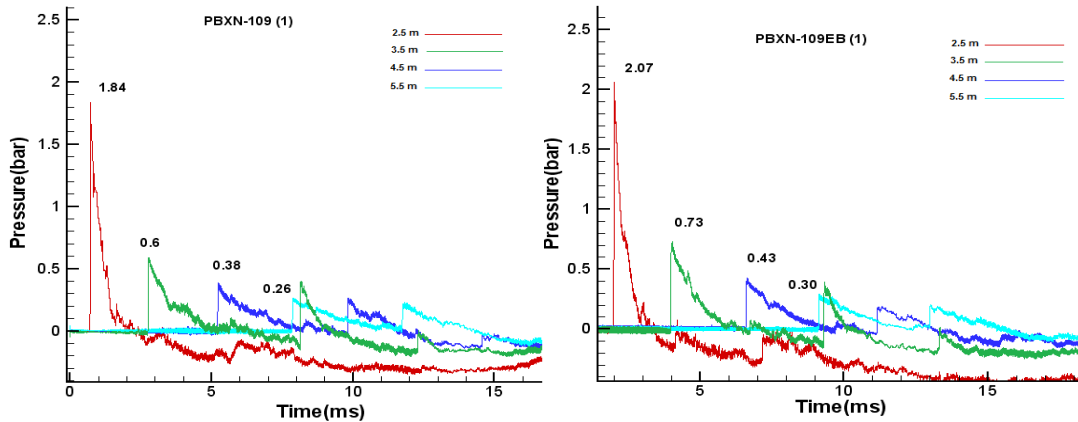
۳-۷- اندازه‌گیری سرعت انفجار

سرعت انفجار برای نمونه‌های PBXN-109EB که داخل استوانه‌های فولادی با قطر ۲۵ mm ریخته‌گری شده بودند، توسط حسگرهای الیاف نوری که در فاصله ۱۰۰ mm از یکدیگر در درون خرج تعبیه شدند، اندازه‌گیری شد و مطابق جدول (۴) نسبت به سرعت‌های انفجار PBXN-109 مقایسه گردید. همانطور که مشاهده می‌شود سرعت انفجار در PBXN-109EB ۴-۶٪ (حدود 400 m s^{-1}) بیشتر از PBXN-109 می‌باشد. این تفاوت در سرعت به علت جایگزین شدن سیستم بایندر خنثی HTPB/DOA با سیستم بایندر پرنرزی NHTPB/NPB با درصد

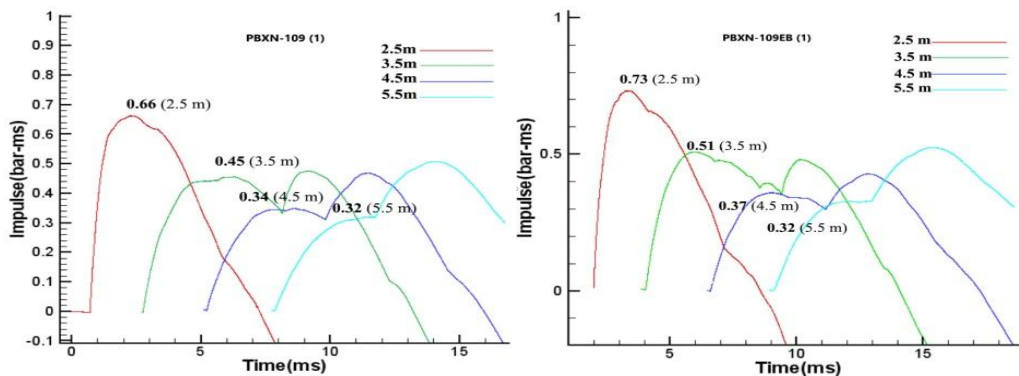
۹-۳- بررسی پارامترهای ظاهری انفجار

ها را در زمان‌های مختلف بعد از انفجار نشان می‌دهد. این نتایج در جدول (۶) خلاصه شده‌اند و نشان می‌دهند که قطر گوی آتش، ارتفاع آتش و زمان ماندگاری شعله، به طور قابل توجهی برای PBXN-109EB نسبت به PBXN-109 افزایش می‌یابد. این افزایش به علت جایگزین شدن سیستم بایندر خنثی با سیستم بایندر پرنرژی می‌باشد.

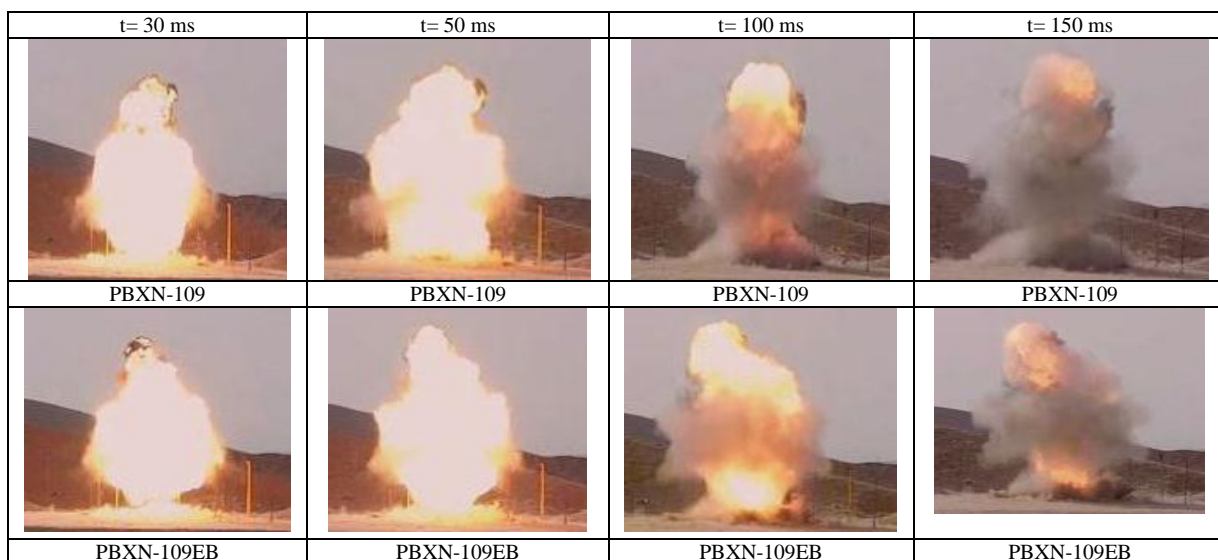
پارامترهای ظاهری انفجار با استفاده از دوربین سرعت بالا بدست آمد. برای این کار ۴ عدد شاخص مطابق شکل (۹) در فاصله‌های ۲ و ۴ متری (از دو طرف) قرار داده شدند. شکل (۱۲) گوی آتش ایجاد شده از PBX



شکل ۱۰- نمودارهای فشار بلاست در فاصله‌های مختلف برای PBXN-109 (سمت چپ) و PBXN-109EB (سمت راست).



شکل ۱۱- منحنی‌های ایمپالس در فاصله‌های مختلف برای PBXN-109 (سمت چپ) و PBXN-109EB (سمت راست).



شکل ۱۲- گوی آتش PBXها در زمان‌های مختلف بعد از انفجار.

جدول ۵- مقادیر فشار و ایمپالس برای PBXN-109EB و PBXN-109 در فاصله‌های مختلف.

| میانگین کل | فاصله (متر) | | | | نمونه |
|------------------|-------------|-------|-------|-------|----------------|
| | ۵/۵ | ۴/۵ | ۳/۵ | ۲/۵ | |
| | فشار (bar) | | | | |
| ۰/۷۷۰ | ۰/۲۶ | ۰/۳۸ | ۰/۶۰ | ۱/۸۴ | PBXN-109 (1) |
| ۰/۷۶۲ | ۰/۲۷ | ۰/۳۶ | ۰/۷۰ | ۱/۷۲ | PBXN-109 (2) |
| ۰/۷۶۶ | ۰/۲۶۵ | ۰/۳۷ | ۰/۶۵ | ۱/۷۸ | میانگین |
| ۰/۸۸۲ | ۰/۳۰ | ۰/۴۳ | ۰/۷۳ | ۲/۰۷ | PBXN-109EB (1) |
| ۰/۷۸۷ | ۰/۲۹ | ۰/۴۰ | ۰/۶۰ | ۱/۸۶ | PBXN-109EB (2) |
| ۰/۸۳۴ | ۰/۲۹۵ | ۰/۴۱۵ | ۰/۶۶۵ | ۱/۹۶۵ | میانگین |
| ایمپالس (bar-ms) | | | | | |
| ۰/۴۴۲ | ۰/۳۲ | ۰/۳۴ | ۰/۴۵ | ۰/۶۶ | PBXN-109 (1) |
| ۰/۴۴۵ | ۰/۳۰ | ۰/۳۴ | ۰/۵۰ | ۰/۶۴ | PBXN-109 (2) |
| ۰/۴۴۳ | ۰/۳۱ | ۰/۳۴ | ۰/۴۷۵ | ۰/۶۵ | میانگین |
| ۰/۴۸۲ | ۰/۳۲ | ۰/۳۷ | ۰/۵۱ | ۰/۷۳ | PBXN-109EB (1) |
| ۰/۴۷۵ | ۰/۳۳ | ۰/۳۷ | ۰/۵۲ | ۰/۶۸ | PBXN-109EB (2) |
| ۰/۴۷۸ | ۰/۳۲۵ | ۰/۳۷ | ۰/۵۱۵ | ۰/۷۰۵ | میانگین |

مراجع

- [1] Ang, H. G.; Pisharath, S. "Energetic Polymers: Binders and Plasticizers for Enhancing Performance"; Wiley-VCH, 2012, Chapter 6.
- [2] Willer, R. W.; Stearn, A. G.; Day, R. S. "PGN Plasticizers"; US Patent 5,380,777, 1995.
- [3] Bala, K.; Golding, P. "Influence of Molecular weight on Explosive Hazard. Proceedings of NDIA"; Insensitive Munitions and Energetic Materials Symposium, 2004.
- [4] Ahad, E. "Direct Conversion of Epichlorohydrin to Glycidylazide Polymer"; US Patent 4,891,438, 1990.
- [5] Provatas, A. "Characterization and Binder Studies of the Energetic Plasticizer-GLYN oligomer"; DSTO-TR-1422, 2003.
- [6] Shekhar Pant, C.; Santosh, M. S. N. M.; Banerjee, Sh.; Khanna, P. K. "Single Step Synthesis of Nitro-functionalized Hydroxyl-terminated polybutadiene"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2013, 38, 748-753.
- [7] Jew, S. S.; Kim, H. D.; Cho, Y. S.; Cook, C. H. "A Practical Preparations of Conjugated Nitroalkenes"; Chem. Lett. 1986, 15, 1747-1748.
- [8] Chien, J. C. W.; Kohara, T.; Lillya, C. P.; Sarubbi, T.; Su, B. H. "Phase Transfer - Catalyzed Nitromercuration of Diene Polymers"; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980, 18, 2723-2729.
- [9] Hata, E.; Yamada, T.; Mukaiyama, T.; "A Convenient Method for the Preparation of Nitroolefins by Nitration of Olefins with Nitrogen Monoxide"; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995, 68, 3629-3636.
- [10] Provatas, A. "Formulation and Performance Studies of Polymer Bonded Explosives (PBX) Containing Energetic Binder Systems"; DSTO-TR-1397 Part I, 2003.
- [11] Military Specification, "Explosive, Plastic Bonded, Cast PBXN-109"; MIL-E-82886(OS), 1995.

جدول ۶- نتایج پارامترهای ظاهری انفجار

| نمونه | قطر گوی آتش (m) | ارتفاع آتش (m) | زمان ماندگاری شعله (ms) |
|------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| PBXN-109 | ۲/۲ | ۳/۳ | ۱۸۰ |
| PBXN-109EB | ۲/۶ | ۳/۷ | ۲۰۰ |

۴- نتیجه گیری

استفاده از نرم‌کننده با ساختار مشابه با پیش‌پلیمر (بایندر) به منظور کاهش اثرات حساسیت، در مهمات غیرحساس^۱ می‌باشد. NPB دارای پتانسیل بالقوه خوبی، به عنوان یک نرم‌کننده پلیمری پرنرژری برای بایندر NHTPB می‌باشد. سیستم بایندر NHTPB/NPB نه تنها موجب افزایش خاصیت انرژری زایی فرمولاسیون می‌شود، بلکه بر روی سایر خواص فرمولاسیون اثر منفی ندارد. همچنین در این مقاله یک PBX جدید با عملکرد بالا با نام PBXN-109EB معرفی شد که علاوه بر اینکه ملزومات PBXN-109 را دارد، دارای خواص عملکردی بهینه شده‌ای نیز می‌باشد. در این PBX جدید، به علت جایگزین شدن سیستم بایندر خنثی HTPB/DOA با سیستم بایندر پرنرژری NHTPB/NPB، سرعت انفجار ۶-۴، فشار و ایمپالس انفجار ۹-۸ نسبت به PBXN-109 بیشتر بود. تست‌های حساسیت نیز نشان دادند که PBXN-109EB نیز همانند PBXN-109 در گروه مهمات غیرحساس قرار دارد. بنابراین سیستم بایندر پرنرژری جدید NHTPB/NPB، گزینه خوبی برای جایگزین شدن با سیستم بایندر خنثی در فرمولاسیون‌های PBXN-109 (به طور ویژه)، PBXN-110، PBXN-111 و پیش‌سازانه‌های مرکب پیشرفته می‌باشد.

- [15] Hamshere B. L.; Lochert, I. J.; Dexter, R. M. "Evaluation of PBXN-109: The Explosive Fill for the Penguin Anti-Ship Missile Warhead"; DSTO-TR-1471, 2003.
- [16] Maranda, A.; Paszula, J.; Zawadzka-Malota, I.; Kuczynska, B.; Witkowski, W.; Nikolczuk, K.; Wilk, Z. "Aluminum Powder Influence on ANFO Detonation Parameters"; Central Eur. J. Energ. Mater. 2011, 8, 279-292.
- [13] Turner, A. G.; Davis, L. P. "Decomposition Pathways leading to HONO for Nitroalkenes"; J. Energ. Mater. 1984, 2, 191-204.
- [14] Cliff, M. "PolyGLYN Binder Studies and PBX Formulation"; DSTO-TR-0884, 1999.
- [۱۲] موثق، برهمن. نگرشی بر طیفسنجی-ویرایش دوم، انتشارات علمی و فنی، ۱۳۸۰.