

واژه‌های کلیدی:

HTPB پرنرژي
HTPB نیترات دار شده
سنتز NHTPB
پیشرانه جامد مرکب و
خواص پیشرانه جامد مرکب

بررسی انواع رزین پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) پرنرژي نیترات دار شده و خواص پیشرانه جامد مرکب بر پایه آن

عباس کبریت‌چی^{*}، میلاد قانع قره‌باغ^۲

۱ تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، استادیار

۲ تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشجوی کارشناسی ارشد

چکیده ...

پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) علی‌رغم برخورداری از خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، رزینی خنثی به شمار می‌رود که به دلیل پایین بودن انرژی کل خروجی ترکیب، منجر به کاهش کارایی سامانه موشکی می‌شود. هدف ما در این پژوهش یافتن فرمول بندی است که بتواند انرژی کل خروجی ترکیب را بالا ببرد بدون آن که منجر به کاهش کارایی آن بشود. موثرترین روش، به کار بردن پیونددهنده‌های پرنرژي است که در ساخت مواد منفجره کارآمد و پیشرانه‌های موشکی پیشرفته کاربرد دارد. یک روش محتمل، افزودن گروه‌های عاملی پرنرژي به HTPB است که منجر به افزایش آنتالپی تشکیل فرمول بندی و بهبود موازنه کل اکسیژن می‌شود. در این پژوهش ابتدا روش سنتز و خواص انواع رزین HTPB پرنرژي نیترات دار شده بیان می‌شود و سپس خواص پیشرانه بر پایه آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج نشان می‌دهد که HTPB نیترات دار شده می‌تواند در مسیر انبوه‌سازی مقیاس تولید و ارزیابی با همکاری صنعت قرار بگیرد، چراکه این ماده از طریق مواد اولیه کم هزینه به راحتی در مقیاس بزرگ قابل تولید است و خواص مطلوبی را برای استفاده به‌عنوان پیونددهنده در فرمول بندی‌های پیشرانه با عملکرد بالا و آسیب‌پذیری پایین نشان می‌دهد.

^{*}پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
a.kebritchi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

هشت دسته تقسیم‌بندی شده‌اند. هر کدام از این گروه‌ها اصطلاحاً قابل انفجار (Explosophore) هستند که عبارتند از:

(۱) NO_2 و ONO_2 (در مواد آلی و غیرآلی، ۲) $\text{N}=\text{N}-$ و $\text{N}=\text{N}=\text{N}-$ در آزیدهای آلی و غیرآلی و ترکیبات دی-آزو، (۳) NX_2 ، هرگاه X-هالوژن، (۴) $\text{N}=\text{C}$ در فولمینات‌ها، (۵) OCIO_2 و OCIO_3 - به ترتیب در کلرات‌ها و پرکلرات‌های آلی و غیرآلی، (۶) $\text{O}-\text{O}-$ و $\text{O}-\text{O}-\text{O}-$ به ترتیب در پراکسیدها و ازونیدهای آلی و غیرآلی، (۷) $\text{C}=\text{C}-$ در استیلن و استیلیدهای فلزی و (۸) $\text{M}-\text{C}$ کربن متصل به فلز در برخی ترکیبات آلی-فلزی [۵]. پیونددهنده‌های پرانرژی به پلیمرهایی اطلاق می‌شود که حاوی گروه‌های شیمیایی دارای خاصیت انفجاری (Explosophoric) مانند نیترو ($\text{C}-\text{NO}_2$)، نیترامین ($\text{N}-\text{NO}_2$)، دی‌فلوئوروآمینو ($-\text{NF}_2$)، گروه‌های آزیدو (N_3) و نیترات استر ($-\text{ONO}_2$) باشند [۶]. دو روش ممکن برای سنتز پلیمرهای پرانرژی وجود دارد که عبارتند از: الف) پلیمرشدن مونومری پرانرژی و ب) الحاق گروه پرانرژی به پلیمر خنثایی که از قبل شکل گرفته است. روش دوم که برای سنتز پلی‌اکستان‌ها و پلی‌اکسیران‌های پرانرژی به کار برده می‌شود در سنتز NHTPB نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷]. ساده‌ترین راه برای پرانرژی کردن HTPB، افزودن گروه‌های عاملی پرانرژی به آن است که ممکن است آنتالپی داخلی تشکیل فرمول بندی را افزایش دهد و/یا موازنه کل اکسیژن را بهبود بخشد [۳].

۱- نیترات‌دار شده، ۲- آزیده شده، ۳- کوپلیمر شده، ۴- آلیازی، ۵- متصل به فلز و ۶- آلکینه شده است. در این پژوهش از میان انواع HTPB پرانرژی نمایش داده شده در نمودار ۱، به بررسی انواع مختلف HTPB پرانرژی شده به وسیله افزودن گروه پرانرژی نیترو که به سه شکل مختلف Nitro-HTPB، Nitrate-HTPB و DNCB-HTPB هستند پرداخته می‌شود. در مورد هر یک از HTPB ها، ضمن تعریف کلی، روش سنتز، خواص و کاربرد آن‌ها در پیشرانده جامد مرکب مورد بررسی قرار گرفته است.

۲ HTPB نیترات‌دار شده

HTPB نیترات‌دار شده (NHTPB) به HTPB گفته می‌شود که حاوی گروه پرانرژی NO_2 یا ONO_2 است. HTPB

پیشرانده‌های جامد مرکب اغلب پلی‌یورتان‌های دارای اتصالات عرضی هستند که از مخلوطی از پیش‌پلیمر با وزن مولکولی پایین، مواد پرانرژی جامد و نرم‌کننده تهیه شده‌اند [۱]. این ترکیبات منبعی بزرگ برای استفاده در فضاپیماها و موشک‌ها به شمار می‌روند. فرمول‌بندی‌های مربوط به آن‌ها عموماً شامل پیونددهنده، نرم‌کننده، پرکننده پرانرژی، عامل پیوندی، عامل پخت، اصلاحگر نرخ سوزش و ... است [۲]. در فرمول‌بندی‌های پیشرانده، اجزای جامد با پلیمر مخلوط می‌شوند که در ادامه برای دستیابی به شبکه الاستومری، قالب‌گیری و پخت صورت می‌گیرد. پیونددهنده پلیمری از طریق مرطوب‌ترساز اجزای جامد، زمینه‌ای فاقد را فراهم می‌سازد که به فرمول بندی اجازه می‌دهد تا بتواند در بدنه‌های بزرگ و غیرعادی قالب‌گیری شود. پلیمر، یکپارچگی مکانیکی لازم به منظور دستیابی به محصول نهایی را تأمین می‌کند و به همراه نرم‌کننده، به دلیل برخورداری از انرژی جذب و پراکنش در برابر عوامل تحریک خطرناک که ممکن است در حین انبارش و حمل و نقل رخ دهد، می‌تواند ایمنی لازم در طول سر و کار داشتن با آن را تضمین کند [۳].

رایج‌ترین پیونددهنده استفاده شده تاکنون، پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB: Hydroxyl Terminated Polybutadiene) دارای اتصالات عرضی با ایزوسیانات‌ها به منظور دستیابی به شبکه پلی‌یورتانی است [۳]. HTPB به دلیل ماهیت کشسانی خود می‌تواند خواص مکانیکی، ایمنی و فیزیکی مطلوب هسته پیشرانده از قبیل دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایین، کشش بالا، استحکام خوب در برابر پارگی (Tear Strength)، گرانروی پایین و مقاومت شیمیایی مناسب داشته باشد؛ بنابراین به منظور ایجاد ضربه ویژه بالاتر در پیشرانده‌ها و مواد منفجره استفاده می‌شود [۴]. با این حال از نقطه‌نظر پیشرانده، HTPB به دلیل ماهیت خنثای (غیرپرانرژی) آن، در بسیاری از موارد فقط یک جرم مرده محسوب می‌شود که تأثیری در انرژی کل خروجی ندارد و کارایی ترکیب را محدود می‌کند. بدین منظور برخی پلیمرهای پرانرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند، روش محتمل، تعویض HTPB با مواد جایگزین از جمله پلیمرهای پرانرژی است که هم به عنوان پیونددهنده عمل می‌کنند و هم در انرژی کل خروجی تأثیر دارند [۳].

مواد منفجره بر اساس گروه‌های انفجاری که دارند به

پلیمرها با استفاده از روش‌های نیترات‌دار شدن رایج مانند نیترات‌دار شدن با نیتریک اسید یا مخلوطی از اسیدها هم منجر به تخریب زنجیر اصلی پلیمر شده است و هم تشکیل اتصالات عرضی پلیمر به همراه تشکیل مواد نامحلول را سبب شده است. مطالعه مقدماتی در رابطه با نیترات‌دار شدن با استفاده از دی‌نیتروژن پتوکسید (Dinitrogen: Pentoxide N_2O_5) نشان داد که HTPB به طور مستقیم می‌تواند از طریق افزایش مولکول N_2O_5 به پیوند دوگانه کربن-کربن نیترات‌دار شود و در عین حال زنجیر اصلی، دست نخورده باقی بماند [۷]. مطابق این روش، نیترات‌دار شده ۱۰٪ از پیوندهای دوگانه، تعادل خوبی را میان انرژی خروجی، خواص مکانیکی و امتزاج‌پذیری با نرم‌کننده‌های پرانرژی نشان می‌دهد. با مقایسه پلیمرهای نیترات‌دار شده، مشخص شد که Nitrated-HTPB هزینه تولید پایین‌تری دارد. استفاده از پیوندهای پرانرژی علاوه بر افزایش محتوای انرژی پیشرانه، می‌تواند ضریب ایمنی را در فرآیند تولید و انبارش پیشرانه افزایش دهد [۹].

در نیترات‌دار شدن با استفاده از دی‌نیتروژن پتوکسید، میزان نیترات‌دار شدن با تغییر نسبت مولی N_2O_5 / پلیمر، قابل کنترل است به گونه‌ای که بالای حدود ۹۰ درصد پیوندهای دوگانه قادر به انجام واکنش هستند. با این حال، با بالا بردن درجه‌ها به بالای حدود ۵۰ درصد، مواد تولید شده در حالت غیرقابل کنترل دیده می‌شوند که همانند جامد ژله‌ای، باعث شتاب دادن به واکنش می‌شوند. رفع حباب حلال تحت خلأ منجر به حصول ماده‌ای به شکل پودر زردرنگ می‌شود که خواص لاستیکی خود را از دست داده است. با مقادیر کوچک نیترات‌دار شدن در حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد روابط مهمی در رابطه با ناپایداری حرارتی ذاتی محصولات به دست می‌آید. از کار هم‌زمان بر روی واکنش‌های N_2O_5 با لایه‌های مختلف، مشخص می‌شود که تحت شرایط عادی، N_2O_5 با اکسیران‌ها برای تولید گروه‌های دی‌نیترات استر مجاور (Vicinal) به‌طور کامل واکنش می‌دهد [۷].

ترکیبات دارای گروه‌های دی‌نیترات استر مجاور از پایداری قابل قبولی برخوردارند. بنابراین، به منظور افزودن گروه‌های نیترات استر به پلی‌بوتادی‌ان با استفاده از واکنش N_2O_5 / اپوکسید، ابتدا ضروری است که نسبتی از پیوندهای دوگانه $C=C$ در زنجیر اصلی به گروه‌های اپوکسید تبدیل شوند. این تبدیل به منظور رسیدن به پلیمرهایی با درصدی از پیوندهای دوگانه تبدیل شده به گروه‌های اپوکسید، به آسانی از طریق

نیترات‌دار شده (NHTPB) خود دارای سه نوع است: الف) HTPB نیترات‌دار شده (Nitrated-HTPB) ب) HTPB نیترو دار شده (Nitro-HTPB) ج) HTPB با انتهای ۱-کلرو-۲-دی‌نیتروبنزن (DNCB-HTPB)

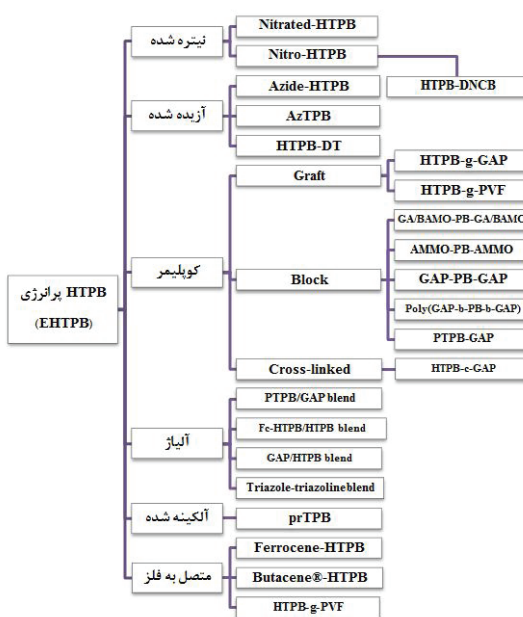
۱-۲ HTPB نیترات‌دار شده (Nitrated-HTPB)

۱-۱-۲ تعریف کلی

مطابق تحقیقات استوارت (Stewart) و همکاران در سال ۱۹۹۰، HTPB نیترات‌دار شدن می‌تواند در مسیر انبوه‌سازی تولید و ارزیابی با همکاری صنعت قرار گیرد، چراکه این ماده از طریق مواد اولیه کم‌هزینه به راحتی در مقیاس بزرگ قابل تولید است و خواص مطلوبی را برای استفاده به‌عنوان پیونددهنده نشان می‌دهد. در سال ۱۹۹۱، دنبهام (Debenham) و همکاران دریافتند که لاستیک‌های پرانرژی حاصل طبقه جدید مهمی از مواد پرانرژی با کاربرد گسترده در زمینه پیشرانه و فناوری مواد منفجره تشکیل می‌دهند. فرمول‌بندی‌های پیشرانه کم‌آسیب‌پذیر با عملکرد بالا و بادوام قادر هستند با همکاری صنعت به منظور تولید انبوه، در مسیر انبوه‌سازی تولید قرار بگیرند [۸].

۲-۱-۲ سنتز

تلاش‌ها برای معرفی گروه‌های پرانرژی مورد استفاده در



نمودار ۱ انواع HTPB پرانرژی (EHTPB)

نیترات‌دار شدن گروه هیدروکسیل واکنشی گرم‌زا است و اغلب اوقات نیازمند کنترل گرم‌زایی است. این مشکل از طریق نیترات‌دار شدن در یک راکتور جریان پیوسته با دفع توسط محلول سدیم کربنات مائی، برطرف می‌شود. نیترات‌دار کردن HTPB با استفاده از روش جیوه‌دار کردن-جیوه‌زدایی یا تناوبی، با تعدادی واکنش جانبی همراه است که منجر به تخریب پیکره (Backbone) پلی‌بوتادیان و تشکیل اتصالات عرضی پلیمر به همراه تشکیل مواد نامحلول می‌شود [۷].

نیترات‌دار شدن با استفاده از دی‌نیتروژن پنتوکسید ابتدا شامل اپوکسیددار کردن پلی‌بوتادیان با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و سپس نیترات‌دار شدن با دی‌نیتروژن پنتوکسید است که در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۰]. در سطح نیترات‌دار شدن ۱۰/۱۵٪ دمای انتقال شیشه پلیمر پایین نگه‌داشته می‌شود (50°C) که با امتزاج‌پذیری کامل در اغلب نرم‌کننده‌های پرانرژی همراه است. Nitrated-HTPB دارای گرانیروی پایین و Tg پایین است و به سهولت با ایزوسیانات‌ها واکنش می‌دهد [۱۰].

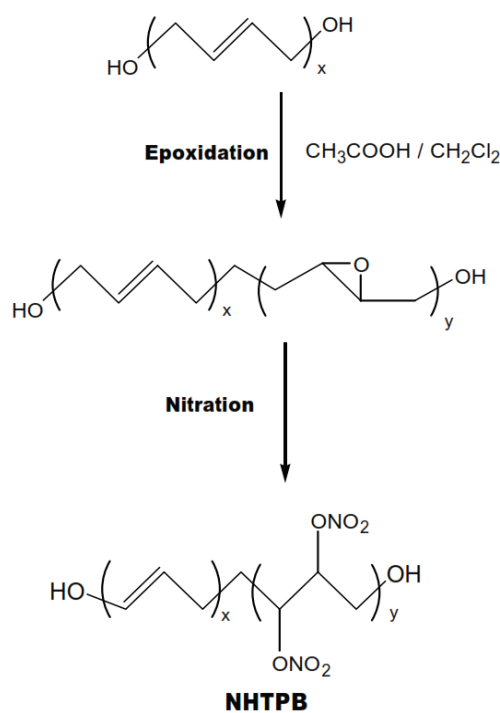
۲-۱-۳ خواص و کاربردها

Nitrated-HTPB دارای برخی خواص است که بی‌شبهت به HTPB نیست. گرانیروی پایین در دمای محیط، منجر به سهولت کارکردن با آن در آزمایشگاه یا محیط تولید می‌شود. این پیونددهنده دارای خواص پخت مطلوبی است، به طوری که با ایزوسیانات‌های آلیفاتیک و آروماتیک در دسترس، پخت می‌شود که البته پخت آن با مورد اول به علت سرعت پخت مناسب‌تر، بهتر است. همان‌طور که انتظار می‌رود، دمای انتقال شیشه آن به دلیل حضور گروه‌های بزرگ بر روی زنجیره اصلی پلیمر، اندکی بالاتر از HTPB است. گرچه Nitrated-HTPB هنوز هم از نقطه نظر حفظ خواص الاستومری در دماهای مورد نیاز، بسیار خوب است. در رابطه با مسئله انرژی، پیونددهنده‌های پلی‌بوتادیان به علت غیر اشباع بودن، با گرمای تشکیل نسبتاً مطلوبی (100 Ca/g تا 100 Ca/g) همراه است [۷].

ترکیبات پرانرژی به دلیل قابلیت پلی‌بوتادیان در رسیدن به بارگیری‌های بالای جامد، قابل دستیابی‌اند. بنابراین، این بدان معنی است که Nitrated-HTPB در موارد خاص می‌تواند مفید واقع شود چراکه حضور گروه‌های نیترات استری در ساختارش، ممکن

واکنش با پراستیک اسید در حضور رزین تبادل یونی به عنوان کاتالیزت حاصل می‌شود. گروه‌های اپوکسید تشکیل شده توانایی واکنش با N_2O_5 به منظور تولید گروه‌های دی‌نیترات استر مجاور روی زنجیره اصلی پلیمر را دارند [۷].

درصد پیوند دوگانه تبدیل شده به گروه‌های دی‌نیترات استر در HTPB، در تعیین خواص فیزیکی محصول اهمیت دارد. هم گرانیروی و هم دمای انتقال شیشه با افزایش سطح نیترات‌دار شدن، افزایش می‌یابد. این محصول که در آن اغلب توجهات بر ۱۰٪ نیتره متمرکز می‌شود که به نظر می‌رسد سازگاری منطقی بین پایداری گرانیروی و دمای انتقال شیشه پایین، انرژی و حضور گروه‌های نیترات استر کافی برای اطمینان از امتزاج با نرم‌کننده‌های پرانرژی، داشته باشد. با این حال، پتانسیل لازم برای تغییر خواص نیز نکته‌ای مهم است چراکه کاربران مختلف ممکن است نیازمندی‌های مختلفی داشته باشند. مثلاً انرژی بیشتر یا کمتر، گرانیروی بالاتر یا پایین‌تر، Tg بالاتر یا پایین‌تر، همه این موارد با تغییر میزان نیترات، قابل کنترل هستند [۷].



شکل ۱ سنتز Nitrated-HTPB [۱۰].

جدول ۱ خواص فیزیکی مربوط به ۱۰٪ Nitrated-HTPB [۱۳].

ΔH_f (kJ/kg)	Tg (°C)	گرانروی Poise(°C)	چگالی (kg/m ³)	وزن مولکولی میانگین عددی (GPC)
-۴۴۲	-۵۸	۱۲۸(۲۵)	۱۲۰	۲۵۰۰
-	-۵۴۵	۱۵۰(۲۰)	-	۳۷۱۵

میان انرژی خروجی و خواص مکانیکی نشان می‌دهد. خواص ۱۰٪ Nitrated-HTPB که برای استفاده به عنوان پیونددهنده، مناسب است در جدول ۱ گردآوری شده است [۱۳].

پیونددهنده Nitrated-HTPB بدون نرم‌کننده پرانرژی به عنوان پلیمر پرانرژی خوب با بارگیری جامد ۸۷٪، فرآیندپذیری مطلوب و چگالی بالا ارائه می‌شود اما نسبت به HTPB خالص، به مراتب دارای خواص مکانیکی ضعیف‌تری در دماهای پایین است. با این حال، هنگامی که با بوتیل‌نیتروکسی‌اتیل‌نیترامین نرم می‌شود، کشسانی در دماهای پایین مربوط به پیشرانه Nitrated-HTPB را بهبود می‌بخشد (از ۲۵ تا ۴۰ درصد در ۹۰ °C) و گرانروی نهایی اختلاط را کاهش می‌دهد (از ۹/۵ تا ۶۳ kp در ۵۰ °C). علاوه بر این، منجر به بهبود عملکرد کلی از طریق افزودن بخش‌های پرانرژی به پیونددهنده Nitrated-HTPB می‌شود [۱۴].

مقایسه خواص اصلی پیشرانه جامد مرکب بر پایه Nitrated-HTPB با پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB در جدول ۲ گردآوری شده است [۱۵].

جدول ۲ خواص HTPB و Nitrated-HTPB [۱۵].

Nitrated-HTPB	HTPB	عامل
۳۹۹۱	۲۸۰۰	وزن مولکولی میانگین عددی
۱۱۴۱۵	۶۱۶۰	وزن مولکولی میانگین وزنی
۲/۸۶	۲/۲	ضریب پراکنندگی
۱/۲۵	۰/۷۲	مقدار هیدروکسیل (meq/g)
۳۴۰۰	۴۴۰۰	گرانروی (mPas) و (۳۰°C)
۸/۸۶	-	درصد گروه‌های ONO ₂
۲/۴۶	-	درصد گروه‌های اپوکسی

است منجر به کاهش اندکی در توان بارگیری جامد Nitrated-HTPB علاوه بر خواص فیزیکی و حرارتی خوب، سازگاری خوبی نیز با نرم‌کننده‌های پرانرژی شناخته شده دارد [۱۱]. حضور این گروه‌ها باعث می‌شود انرژی سامانه به هنگام استفاده از نرم‌کننده‌های پرانرژی فعال شود. این آزادسازی انرژی بالا در ارتباط با گروه‌های نیترات استر است که با بارگیری بالای جامد همراه می‌شود؛ بنابراین پیونددهنده پرانرژی منجر به ترکیب با انرژی بسیار بالا خواهد شد. متناوباً، استفاده از Nitrated-HTPB با یا بدون نرم‌کننده پرانرژی می‌تواند منجر به خواص مکانیکی و ایمنی بهتر شود به گونه‌ای که همین انرژی در مقایسه با HTPB با استفاده از بارگیری کمتر جامد، قابل حصول است [۷].

نیترات‌دار کردن با استفاده از N₂O₅ نسبت به دیگر عوامل نیترات‌دارکننده متداول دارای چند مزیت است:

- ۱) به طور قابل توجهی سریع‌تر از عوامل نیتروکننده است.
- ۲) بازده بالاتری دارد $\approx 90-80\%$.
- ۳) دارای خلوص بهتری است.
- ۴) سهولت کنترل دما، به طوری که واکنش عمدتاً گرم‌مازا نیست.
- ۵) اسیدهای زائد که بایستی دفع شوند وجود ندارند.

۶) عامل نیترات‌دارکننده عمومی است که می‌تواند به منظور تولید هر سه نوع مواد منفجره C-نیترو، O-نیترو و N-نیترو مورد استفاده قرار گیرد [۱۲].

با استفاده از این روش جدید نیترات‌دار کردن، میلار و همکاران (Millar and co-workers) سنتز تریس-X و مشابه متیل آن تریس-X متیل را گزارش کردند. به طور مشابه، محققان فرانسوی سنتز ۱، ۳، ۴، ۶-تترانیتروگلیسلوریل (TNGU) را با استفاده از N₂O₅ گزارش کردند. علاوه بر این، گونه جدیدی از پیونددهنده‌های پرانرژی و اکسیدکننده‌ها به عنوان اجزای اصلی تشکیل دهنده فرمول‌بندی‌های مواد منفجره یا پیشرانه، اخیراً در منابع مختلف گزارش شده است. پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل نیترا شده (Nitrated-HTPB) از طریق نیترات‌دار کردن انتخابی با استفاده از N₂O₅ از مواد اولیه ارزان، در مسیر انبوه‌سازی و ارزیابی در کشور انگلستان قرار گرفته است. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، Nitrated-HTPB با ۱۰٪ پیوند دوگانه تبدیل شده به گروه‌های دی‌نیترات استر، سازگاری خوبی

جدول ۳ ترکیب نمونه‌های پیشرانه تولید شده [۱۵].

اجزا	نمونه‌های پیشرانه				
	P ₄	P ₃	P ₂	P ₁	P ₀
HTPB	۶/۴۹۸	۷/۸۷۰	۸/۲۳۴	۸/۵۵۳	۹/۰۱۰
Nitrated- HTPB	۲/۷۰۰	۱/۳۵۰	۰/۹۹۰	۰/۶۷۵	۰
DOA	۲/۱۱۰	۲/۱۱۰	۲/۱۱۰	۲/۱۱۰	۲/۱۱۰
AP	۷۰/۰۷۰	۷۰/۰۷۰	۷۰/۰۷۰	۷۰/۰۷۰	۷۰/۰۷۰
Al	۱۶/۰۱۰	۱۶/۰۱۰	۱۶/۰۱۰	۱۶/۰۱۰	۱۶/۰۱۰
DDI	۱/۸۶۲	۱/۸۴۰	۱/۸۳۶	۱/۸۳۲	۲/۰۵۰
افزودنی‌ها	۰/۷۵۰	۰/۷۵۰	۰/۷۵۰	۰/۷۵۰	۰/۷۵۰

جدول ۴ مقادیر حساسیت به اصطکاک و ضربه پیشرانه‌ها [۱۵].

پیونددهنده	نمونه پیشرانه	حساسیت	
		اصطکاک (N)	ضربه (J)
HTPB	P ₀	۱۲۰	۷/۵
HTPB+Nitrated- HTPB	P ₁	۶۰	۱۰
HTPB+Nitrated- HTPB	P ₂	۶۰	۱۰
HTPB+Nitrated- HTPB	P ₃	۸۰	۱۰

ترکیب نمونه‌های پیشرانه تولید شده در جدول ۳ گردآوری شده است. مقادیر حساسیت به اصطکاک و ضربه پیشرانه‌ها در جدول ۴ گردآوری شده است. مطابق جدول ۴، نمونه‌های پیشرانه P₁، P₂ و P₃ که به ترتیب حاوی ۰/۶۷۵، ۰/۹۹۰ و ۱/۳۵۰ درصد پیونددهنده Nitrated-
HTPB هستند، در مقایسه با نمونه پیشرانه P₀ که فاقد پیونددهنده Nitrated-
HTPB است، حساسیت به اصطکاک کمتر و حساسیت به ضربه بالاتری دارند. مطالعات نشان می‌دهد که امکان استفاده از Nitrated-
HTPB به عنوان افزودنی پیشرانه راکت در مقادیر بالا بین ۱۰ الی ۲۰ درصد وزنی در مقایسه با HTPB وجود دارد. پیشرانه‌های حاوی Nitrated-
HTPB با افزایش تقریبی ۳ الی ۵ درصدی در محتوای انرژی همراه هستند. مقایسه این پیشرانه‌ها با پیشرانه فاقد Nitrated-
HTPB، افزایش در حساسیت به اصطکاک و کاهش در حساسیت به ضربه را نشان می‌دهد [۱۵]. علاوه بر این، تأثیر Nitrated-
HTPB در افزایش دمای تجزیه‌ای نمونه‌های

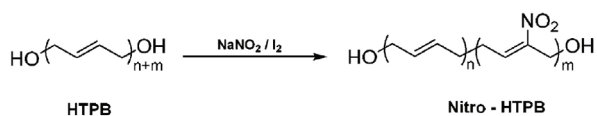
آزمایش شده دیده می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که محتوای لاستیک Nitrated-
HTPB بر روی تغییرات سرعت سوزش خطی متناسب با فشار تأثیر می‌گذارد. استفاده از لاستیک Nitrated-
HTPB، خواص پرتابی پیشرانه جامد مرکب را بهبود می‌بخشد. افزایش میزان کوچکی از لاستیک Nitrated-
HTPB (>۲٪) می‌تواند بر انرژی و خواص پرتابی پیشرانه جامد مرکب تأثیرگذار باشد. افزایش بیش از ۲/۷٪ در محتوای لاستیک، منجر به افزایش گرانیوی دوغاب پیشرانه می‌شود؛ بنابراین طول عمر (Life Time) آن کاهش می‌یابد که این مسئله از لحاظ فناوری تولید خرج‌های پیشرانه نامطلوب است [۱۵].

۲-۲ HTPB نیترودار شده (Nitro- HTPB)

۲-۲-۱ تعریف کلی و سنتز

سنگ‌ساپ جو (Sang-Sup Jew) و همکاران روشی را برای نیترودار شدن HTPB گزارش کردند که طی آن Nitro-
HTPB با استفاده از روشی آسان سنتز می‌شود و خلوص بالایی از محصول به دست می‌دهد. نیتریل یدید (NO₂I) معرفی فعال در طول فرآیند نیترودار شدن HTPB است که از طریق واکنش NaNO₂ با ید، در محل تولید می‌شود. مطابق شکل ۲، NO₂I به پیوندهای دوگانه در HTPB حمله نموده و به دنبال حذف HI تحت شرایط واکنش، مشتقات نیترویدو را تشکیل می‌دهد تا به مشتقات نیترواولفینی مزدوج HTPB دست یابد [۱۶].

روش فوق ابزاری موثر در سنتز Nitro-
HTPB تحت فرآیند one pot است. همچنین سنتز Nitro-
HTPB با نسبت مولی بالا از سدیم نیتريت و ید برای انجام شد، گرچه منجر به پلیمرهای بسیار گرانبه و ناپایدار شد. روش سنتز با نسبت‌های مولی بهینه شده از واکنشگرها برای تهیه پلیمر پرانرژی با کاربرد عملیاتی به عنوان پیش‌پلیمر در سامانه پیونددهنده فرمول‌بندی‌های پرانرژی، گزارش شده است که مطابق آن سنتز Nitro-
HTPB با خواص مطلوب قابل دستیابی است [۱۶].



شکل ۲ سنتز Nitro-
HTPB [۱۶].

جدول ۵ خواص مربوط به Nitro-HTPB [۱۶].

وزن مولکولی Mn/gmol ⁻¹	گرانروی ۳۰ C/Pa.s ⁻¹	وزن مخصوص در دمای ۲۵ °C	Tg، دمای انتقال شیشه (°C)	مقدار هیدروکسیل Mg KOH/g	عاملیت
۳۱۰۰	۲۷	۱/۱۲	-۶۱	۳۳	۱/۸۲

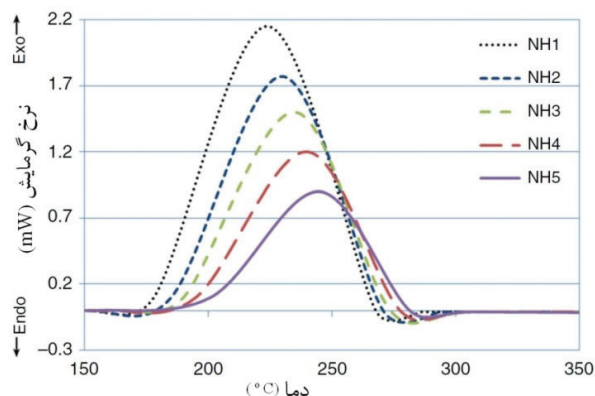
۲-۲-۲ خواص و کاربردها

خواص مربوط به نمونه Nitro-HTPB در جدول ۵ نشان داده شده است.

منحنی‌های DSC نمونه‌های Nitro-HTPB با انواع محتوای نیترو در نرخ گرمایش ۱۰ °C min⁻¹ در شکل ۳ نشان داده شده است. نمونه با محتوای نیترو ۹/۴٪ دارای بیشترین پایداری حرارتی است و نمونه حاوی ۱۷/۳٪ نیترو کمترین پایداری حرارتی را به خود اختصاص می‌دهد. مشخص شده است که پایداری حرارتی Nitro-HTPB با افزایش محتوای نیترو آن کاهش می‌یابد [۱۷]. مطالعه نتایج تجزیه و تحلیل حرارتی ۱۷/۳٪ Nitro-HTPB با Nitrated-HTPB و نیتروسولولز حاوی حداکثر محتوای

ONO₂ مورد مقایسه قرار گرفته است. مقادیر دمای آغاز و دمای قله این پلیمرها نشان داد که پایداری حرارتی Nitro-HTPB بیشتر از Nitrated-HTPB است، در حالی که پایداری حرارتی نیتروسولولز کمی بیشتر از Nitro-HTPB است (جدول ۶). همچنین، مقادیر محاسبه شده برای متغیرهای سینتیکی و ترمودینامیکی، موید این مطلب است [۱۷].

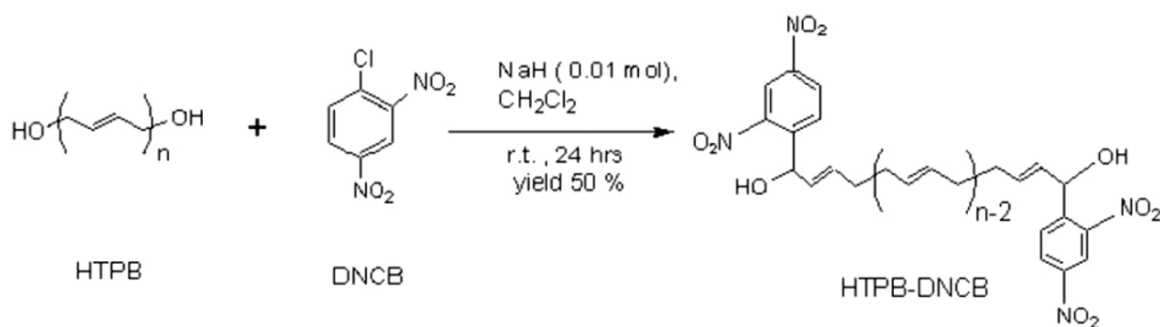
رفتار حرارتی نمونه‌های Nitro-HTPB حاوی مقادیر مختلفی از گروه‌های نیترو، با استفاده از TG-DSC به طور هم‌زمان در نیتروژن- به عنوان جو بی اثر- به دست آمده است. داده‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهند که افزایش دمای آغاز و دمای قله به دلیل محتوای نیترو بیشتر در HTPB است. بنابراین، افزایش نرخ گرمایش DSC منجر



شکل ۳ تأثیر محتوای نیترو در Nitro-HTPB روی رفتار DSC (محتوای نیترو برای نمونه‌ها برابر NH₁:۱۷/۳، NH₂:۱۶/۱، NH₃:۱۴/۲، NH₄:۹/۴، NH₅:۱۲/۵ است) [۱۷].

جدول ۶ مقایسه دمای آغاز و دمای قله Nitro-HTPB با Nitrated-HTPB و نیتروسولولز در نرخ گرمایش ۱۰ °C min⁻¹ [۱۷].

دمای قله (°C)	دمای آغاز (°C)	درصد محتوای بیشینه	گروه عاملی	ترکیب
۲۲۵	۱۸۰	۱۷/۳	NO ₂	Nitro-HTPB
۱۹۹	۱۶۷	۱۰	ONO ₂	Nitrated-HTPB
۲۱۰	۱۸۸	۱۳/۹	ONO ₂	نیتروسولولز



شکل ۴ عامل دار کردن انتهای HTPB با DNCB [۱۹].

۲-۳ HTPB با انتهای ۱-کلرو-۲،۴-دینیتروبنزن (DNCB)

۲-۳-۱ تعریف کلی و سنتز

عامل دار کردن زنجیر اصلی پلی بوتادیان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) با افزودن کووالانسی ۱-کلرو-۲،۴-دینیتروبنزن (DNCB: ۲،۴-دینیتروکلروبنزن) بر اتم‌های کربن انتهایی HTPB گزارش شده است. اصلاح HTPB با DNCB تغییری در ساختار اولیه HTPB و خواص فیزیکی-شیمیایی منحصر به فرد آن به وجود نمی‌آورد [۱۹].

مولکول‌های DNCB به طور کووالانسی به اتم‌های کربن انتهایی HTPB افزوده می‌شود. حضور پیوند هیدروژنی بین مولکولی میان گروه‌های انتهایی هیدروکسیل HTPB مشاهده شده است. مطالعات IR نشان می‌دهد که مولکول‌های DNCB اضافه شده روی اتم‌های کربن انتهایی HTPB منجر به شکست پیوند هیدروژنی بین مولکولی میان زنجیرهای HTPB و تشکیل پیوند هیدروژنی میان گروه‌های NO₂ از DNCB و گروه‌های OH از HTPB می‌شود. واکنش مربوط به اصلاح HTPB در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۹].

به دماهایی با پایداری حرارتی کمتر در Nitro-HTPB می‌شود [۱۷].

متغیرهای آرنیوس برای ۱۷/۳٪ Nitro-HTPB با استفاده از دو روش مختلف محاسبه شده است؛ به عنوان مثال ASTM و FWO با استفاده از داده‌های غیرهم‌دما و بر اساس داده‌های به دست آمده، نیمه‌عمر مربوط به این پیونددهنده در دمای ۵۰ °C، در حدود ۱۰ سال پیش‌بینی شده است. در این میان، دمای بحرانی انفجار حرارتی تقریباً ۱۸۱ °C محاسبه شد [۱۷].

قاینی و همکاران به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش سنتز Nitro-HTPB، مقدار واکنشگرهای سدیم نیتريت و ید، مقدار حلال اتیل استات، دما و زمان واکنش را به عنوان متغیرهای مذکور بر میزان نیترودار شدن و بازده محصولات بررسی کرده‌اند. مطالعات ایشان نشان داد که عمل واکنشگرها تا حد زیادی وابسته به مقدار حلال است و بازده محصول رابطه مستقیمی با مقدار حلال اتیل استات دارد. اثر متغیرهای دما و زمان نیز مورد مطالعه قرار گرفت که بر اساس آن مدت زمان ۲۴ ساعت و دمای محیط، به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شدند. همچنین نتایج حاصل از روش وزن‌سنجی نشان داده است که پایداری حرارتی Nitro-HTPB با افزایش محتوای نیترو کاهش می‌یابد [۱۸].

جدول ۷ مواد تشکیل‌دهنده فرمول بندی پیشرانه بر پایه HTPB-DNCB [۲۰].

پیشرانه	درصد پیش پلیمر	درصد TPB	درصد DOA+AO2246	درصد HX-752	درصد Al	درصد APf	درصد APc	درصد Fe ₂ O ₃	درصد IPDI
HTPB	۱۰/۰۶	۰/۰۱	۱+۰/۱۵	۰/۲۰	۱۹	۱۳/۷	۵۵/۲	۰/۱۰	۰/۵۸
HTPB-DNCB	۱۰/۰۰	۰/۰۱	۱+۰/۱۵	۰/۲۰	۱۹	۱۳/۷	۵۵/۲	۰/۱۰	۰/۶۴

۲-۳-۲ خواص و کاربردها

محاسبات نظری نشان می‌دهد که عملکرد انفجاری DNCB و HTPB-DNCB امیدوارکننده است. HTPB-DNCB می‌تواند دامنه کاربردهایش را گسترش داده، به عنوان پیونددهنده پرانرژی امید بخش در پیشران‌های راکتی جامد مورد استفاده قرار بگیرد و ویژگی‌های پرانرژی بودن مربوط به پیشران را بهبود ببخشد [۱۹].

در جدول ۷ مواد تشکیل‌دهنده فرمول بندی پیشران بر پایه HTPB-DNCB نشان داده شده است [۲۰].

بررسی HTPB-DNCB به عنوان پیونددهنده برای پیشران جامد نتایج شگفت‌آوری ارائه می‌دهد. خواص پرتابی بررسی شده افزایشی را در چگالی ضربه ویژه برای فرمول بندی دارای ۸۸٪ بارگیری جامد نشان داد اما در مقایسه با فرمول بندی پیشران HTPB بهبود اندکی در ضربه ویژه دارد. آزمون‌های حساسیت نشان دادند که حساسیت به ضربه و اصطکاک همانند سامانه‌های رایج HTPB آلومینوم‌دار است [۲۰]. در جدول ۸ داده‌های مربوط به ویژگی‌های HTPB و HTPB-DNCB گردآوری شده است [۲۰].

موتور HTPB اندکی سوزش صعودی از خود نشان داد. با این حال سوزش در موتور HTPB-DNCB، باز هم رفتار سوزشی خنثی دارد. افزودن DNCB به زنجیر اصلی HTPB، دارای اثر کاهش در روند صعودی پیشران بر پایه HTPB است. آزمون‌های پرتابی، نرخ سوزش و چگالی ضربه بالاتری را برای موتور HTPB-DNCB نشان داد. در مجموع، همه پیشران‌های مرکب بر پایه HTPB-DNCB کاربرد ویژه بالقوه‌ای در طبقه بندی پیشران‌های راکتی موجود دارند. نتایج حاصل از آزمون‌های سوزش استاتیک در جدول ۹ گردآوری شده است [۲۰].

جدول ۸ داده‌های مربوط به ویژگی‌های HTPB و HTPB-DNCB [۲۰].

ویژگی‌های مختلف	HTPB	HTPB-DNCB
وزن مولکولی میانگین عددی	۲۸۰۰-۳۲۰۰	۳۰۰۰-۳۵۰۰
گرانروی (cp) در دمای اتاق (۲۷°C)	۲۳۰۰	۳۲۰۰
مقدار هیدروکسیل (mg KOH/g)	۵۰	۴۰
چگالی (g/cm ³)	۰/۹۰۱	۱/۲

داده‌های مربوط به حساسیت پیشران‌های HTPB و HTPB-DNCB نشان می‌دهد که حساسیت به ضربه و اصطکاک در پیشران‌های HTPB-DNCB، در مقایسه با پیشران‌های HTPB کمتر است [۲۰]. مطابق جدول ۱۱، پیشران HTPB-DNCB در مقایسه با پیشران HTPB نرخ سوزش بالاتر و نمای فشار پایین‌تری در محدوده فشار مورد نظر دارد [۲۰].

در مجموع، تغییر چشمگیری در ضربه ویژه اندازه‌گیری شده بین دو موتور مشاهده نشد، اما افزایش قابل توجهی در چگالی ضربه به دست آمد که تأیید می‌کند پیشران HTPB-DNCB برای استفاده در عملکردهای بالا از قابلیت خوبی برخوردار است [۲۰].

جدول ۹ نتایج حاصل از آزمون‌های سوزش استاتیک [۲۰].

ویژگی‌ها	موتور HTPB	موتور HTPB-DNCB
فشار بیشینه (bar)	۷۶	۸۸
فشار متوسط (bar)	۶۰	۷۹
سرعت سوزش (mm/s)	۶/۲	۷/۷
نسبت انبساط	۶/۷	۶/۹
نیروی رانش بیشینه (kN)	۱۰	۱۱/۳
نیروی رانش متوسط (kN)	۶/۲	۸/۱
ضربه کل (kN.s)	۱۳/۶۴	۱۶/۲
میانگین Isp به دست آمده (s)	۲۴۱	۲۴۷
چگالی (g/cc ³)	۱/۸	۱/۸۹
چگالی ضربه ویژه (g.s/cc ³)	۴۴۲/۸	۴۶۶/۸

جدول ۱۰ داده‌های نرخ سوزش متناسب با فشار مربوطه برای پیشران‌های HTPB و HTPB-DNCB [۲۰].

n	a	فشار (MPa)				سرعت سوزش (r) (mm/s)
		۹	۷	۴	۲	
۰/۴۰	۴/۱۵	۱۰/۸	۸/۳	۷/۱	۵/۶	HTPB-DNCB
۰/۴۴	۲/۹۶	۸/۳	۶/۸	۵/۱	۴/۲	HTPB

۳ نتیجه گیری

یکی از روش‌های بالا بردن انرژی کل خروجی پیشرانه، به کار بردن پیونددهنده‌های پرانرژی NHTPB به جای پیونددهنده خنثای HTPB است که منجر به بهبود کارایی سامانه موشکی می‌شود. اتصال HTPB و پیونددهنده‌های پرانرژی به یکدیگر به منظور حفظ مزیت‌های هردو ترکیب، رویکردی محتمل است. در فرآیند سنتز Nitrated-HTPB، درصد پیوند دوگانه تبدیل شده به گروه‌های دی نیترات استر در HTPB، در تعیین خواص فیزیکی محصول اهمیت دارد. نیترات دار شدن ۱۰٪ از پیوندهای دوگانه، تعادل خوبی را میان انرژی خروجی، خواص مکانیکی و امتزاج‌پذیری با نرم‌کننده‌های پرانرژی نشان می‌دهد. استفاده از Nitrated-HTPB با نرم‌کننده پرانرژی می‌تواند منجر به خواص مکانیکی و ایمنی بهتر شود به گونه‌ای که همین انرژی

در مقایسه با HTPB با استفاده از بارگیری کمتر جامد، قابل حصول است. پیشرانه‌های حاوی Nitrated-HTPB با افزایش تقریبی ۳ الی ۵ درصدی در محتوای انرژی همراه هستند. مقایسه این پیشرانه‌ها با پیشرانه فاقد Nitrated-HTPB، افزایش در حساسیت به اصطکاک و کاهش در حساسیت به ضربه را نشان می‌دهد. مشخص شده است که پایداری حرارتی Nitro-HTPB با افزایش محتوای نیترو آن کاهش می‌یابد. با این حال پایداری حرارتی Nitro-HTPB بیشتر از Nitrated-HTPB است. پیشرانه HTPB-DNCB در مقایسه با پیشرانه HTPB نرخ سوزش بالاتر و نمای فشار پایین‌تری در محدوده فشار موردنظر دارد. افزایش قابل توجه در چگالی ضربه به دست آمده در پیشرانه HTPB-DNCB، تأییدکننده برخورداری از توانایی لازم برای عملکرد بالاست.

مراجع

1. Sankar R.M., Roy T.K. and Jana T., "Functionalization of Terminal Carbon Atoms of Hydroxyl Terminated Polybutadiene by Polyazido Nitrogen Rich Molecules", *Bulletin of Materials Science*, 34, 745-754, **2011**.
2. Zhou Y., Long, X.P. and Zeng Q.X. "Simulation Studies of the Interfaces of Incompatible Glycidyl Azide P-olymer/hydroxyl-terminated Polybutadiene Blends by Dissipative Particle Dynamics. I. The Effect of Block Copolymers and Plasticizers", *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1530-1537, **2012**.
3. Cappello M., Lamia, P., Mura C., Polacco G. and Filippi S., "Azidated Ether-Butadiene-Ether Block Copolymers as Binders for Solid Propellants", *Journal of Energetic Materials*, 34, 318-341, **2016**.
4. Toosi F., Shaghayeghi, Mansour Shahidzadeh M, and Ramezanzadeh B., "An Investigation of the Effects of Pre-polymer Functionality on the Curing Behavior and Mechanical Properties of HTPB-based Polyurethane" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 166-173, **2015**.
5. Agrawal J.P. and Hodgson R., *Organic Chemistry of Explosives*, John Wiley & Sons, **2007**.
6. Provatas, A., "Formulation and Performance Studies of Polymer Bonded Explosives (PBX) Containing Energetic Binder Systems. Part 1 (No. DStO-TR-1397)". *Defence Science and Technology Organisation Edinburgh (Australia) Weapons Systems Div*, **2003**.
7. Colclough M.E. and Paul N.C., "Nitrated Hydroxy-terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties" In ACS Symposium Series, *Washington, DC: American Chemical Society*, 623, 97-103, **1974**.
8. Millar R.W., Colclough M.E., Golding P., Honey P.J., Paul N.C., Sanderson A.J., Stewart M.J., Volk F. and Thomson B.J., "New Synthesis Routes for Energetic Materials Using Dinitrogen Pentoxide [and discussion]", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 339, 305-319, **1992**.
9. Mura Claudi., Fruci F., Lamia P., Cappello M., "Synthesis of GAP and PAMMO Homopolymers from Mesylate Polymeric Precursors", *Journal of Energetic Materials*, 34, 216-233, **2016**.
10. Ang H.G., and Pisharath S., *Energetic Polymers*. John Wiley & Sons, **2012**.
11. Pant C.S., Mada S.S., Mehilal Banerjee S., and Khanna P.K., "Synthesis of Azide-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene", *Journal of Energetic Materials*, 34, 440-449, **2016**.
12. Agrawal J.P., *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. John Wiley & Sons, **2010**.
13. Wang Q., Wang L., Zhang X. and Mi Z., "Thermal Stability and Kinetic of Decomposition of Nitrated HTPB", *Journal of hazardous materials*, 172, 1659-1664, **2009**.
14. Abdullah M., Gholamian F. and Zarei A.R. "Investigation of Composite Solid Propellants Based on Nitrated Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Binder", *Journal of Propulsion and Power*, 30, 862-864, **2014**.
15. Florczak B., Bogusz R., Skupiński W., Chmielarek, M. and Dzik, A., "Study of the Effect of Nitrated Hydroxyl-terminated Polybutadiene (NITRATED-HTPB) on the Properties of Heterogeneous Rocket Propellants", *Central European Journal of Energetic Materials*, 12, **2015**.
16. Shekhar Pant C., Santosh M.S., Banerjee S. and Khanna P.K., "Single Step Synthesis of Nitro-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. Propellants, Explosives", *Pyrotechnics*, 38, 748-753, **2013**.
17. Abusaidi H., Ghaieni H.R., Pourmortazavi S.M. and Motamed-Shariati S.H., "Effect of Nitro Content on Thermal Stability and Decomposition Kinetics of Nitro-HTPB", *Journal of Thermal Analy-*

sis and Calorimetry, 124, 935-941, **2016**.

۱۸. قاینی حمیدرضا، ابوسعیدی هادی و معتمدشریعتی سیدهادی، "بهینه سازی متغیرهای موثر بر سنتز Nitro-HT-PB". مجله علمی-پژوهشی مواد پیرانرژی، سال دهم، شماره ۲، شماره پیاپی ۲۶، تابستان ۹۴: ص ۷۴-۶۵.

19. Shankar R.M., Roy T.K. and Jana T., "Terminal

Functionalized Hydroxyl-terminated Polybutadiene: An Energetic Binder for Propellant", *Journal of applied polymer science*, 114, 732-741, **2009**.

20. Abdullah M., Gholamian F., and Zarei A. R., "Performance Analysis of Composite Propellant Based on HTPB-DNCB", *Journal of Propulsion and Power*, 30. 526-528, **2014**.