

مروری بر رئولوژی مواد منفجره پیوندی با پلیمر

محمود حیدری*

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

چکیده ...

امروزه مواد منفجره پیوندی با پلیمر در صنایع دفاعی و تجاری کاربرد گسترده‌ای دارند. در این نوع مواد منفجره، مقادیر بسیار بالای بلورهای انفجاری (حدود ۹۰٪ وزنی) با محمل‌های پلیمری (حدود ۱۰٪) احاطه شده‌اند که منجر به کاهش حساسیت و افزایش ایمنی قابل توجه حین کاربری و انبارداری می‌شود. این آمیزه‌ها به روش‌های متفاوتی همچون فشاری، ریخته‌گری، اکستروژن و تزریق قالبگیری می‌شوند. مطالعه رئولوژی این آمیزه‌های با درصد بالای جامد، منجر به یافتن روش مناسب کنترل کیفیت در مراحل مختلف تولید می‌شود. در ابتدا به مرور مطالعات انجام شده پیرامون جایگزین‌های شبیه‌ساز رفتار رئولوژیکی مواد منفجره همچون دکلران، کربنات کلسیم، شکر و ... پرداخته شد. رفتار عمومی آمیزه‌های شبیه‌ساز همچون تنش تسلیم، وابستگی به نرخ برشی، وابستگی به زمان و ... با آمیزه‌های انفجاری اصلی مقایسه شد. نتایج نشان داد با وجود مشابهت در برخی از رفتارهای رئولوژیکی، امکان پیش‌بینی و مطالعه همه رفتارهای رئولوژیکی آمیزه‌های انفجاری پیوندی با پلیمر با استفاده از مواد شبیه‌ساز وجود ندارد. در ادامه عوامل تأثیرگذار بر رئولوژی آمیزه‌های منفجره پیوندی با پلیمر، همچون توزیع اندازه ذرات بلورهای انفجاری، اصلاح سطح بلورهای انفجاری، حضور نرم‌کننده و ... مرور شد. بررسی منابع علمی نشان داد استفاده از توزیع پهن اندازه ذرات بلورهای انفجاری نسبت به توزیع باریک منجر به کاهش قابل توجه گرانی و وابستگی به نرخ برشی و زمان آمیزه شد. عدم برهم‌کنش‌های نیرومند میان ذرات بلوری و محمل پلیمری منجر به عدم مشاهده رفتار شبه‌جامد حتی در ۸۵٪ وزنی از بلورهای انفجاری همچون اکتوزن در بستر پلی‌بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

مواد منفجره پلیمری،
رئولوژی،
محمل پلیمری،
تنش تسلیم،
توزیع اندازه ذرات

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

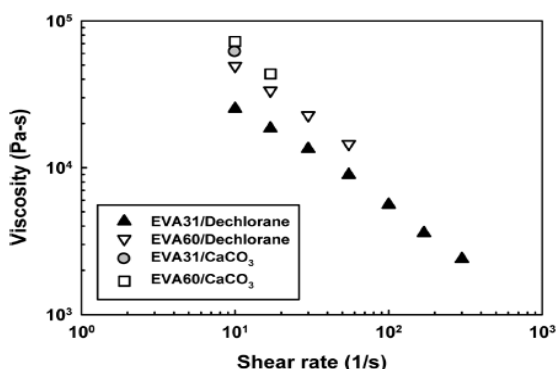
۱ مقدمه

اندازه‌گیری رفتار رئولوژیکی در این نوع آمیزه‌ها از رئومتر در حالت چرخشی (Rotational Mode) استفاده می‌شود. عموماً از رئومترهای با هندسه صفحات موازی (Parallel plates) برای اندازه‌گیری رفتار رئولوژیکی آمیزه‌های با درصد بالای جامد استفاده می‌شود. مقادیر بالای ذرات جامد در این نوع آمیزه‌ها، امکان دستیابی به فاصله شکاف (Gap) کمتر از ۵۰۰ میکرون در هندسه‌های مخروط-صفحه و استوانه‌های هم‌محور را دشوار می‌کند. فاصله بین صفحات موازی می‌بایست بزرگ‌تر از ۱۰ برابر بزرگ‌ترین اندازه ذرات موجود در آمیزه باشد. به‌منظور اندازه‌گیری صحیح رفتار رئولوژیکی دو شرط جریان آرام و چسبندگی مناسب میان صفحه و آمیزه ضروری است. در آمیزه‌های با درصد بالای ذرات، امکان تماس مستقیم ذرات و صفحه بالایی رئومتر و در نتیجه کاهش اصطکاک وجود دارد. امکان تشکیل یک لایه با درصد ذرات کمتر از حالت توده نیز در نزدیکی سطح صفحه رئومتر امکان‌پذیر است. هر دو پدیده منجر به سرخوردگی آمیزه در حین رئومتری می‌شود [۱۴-۱۱]. عموماً به‌منظور جلوگیری از سرخوردگی در این نوع آمیزه‌ها از صفحات شیاردار با قطر ۲۰ تا ۲۵ میلی‌متر استفاده می‌شود [۱۵]. آمیزه‌های پلیمری با درصد بالای جامد در نرخ‌های برشی پایین، تنش تسلیم از خود نشان می‌دهند. با افزایش نرخ برشی به‌دلیل جهت‌گیری ذرات در راستای میدان سرعت، رفتار رقیق‌شوندگی با نرخ برشی مشاهده می‌شود. در این مقاله، مطالعات انجام‌شده در حوزه رئولوژی مواد منفجره پیوندی با پلیمر مرور خواهد شد. در ابتدا مطالعات رئولوژیکی انجام‌شده پیرامون شبیه‌ساز آمیزه‌های انفجاری پیوندی با پلیمر مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. در ادامه تأثیر برخی ویژگی‌های موادی و فرایندی همچون توزیع اندازه ذرات، برهم‌کنش‌های بین‌سطحی و ... بر رفتار رئولوژیکی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

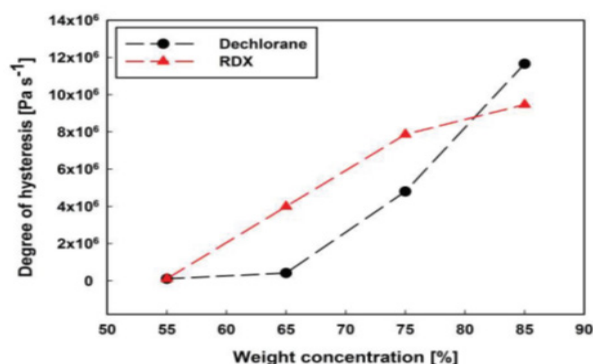
۲ رفتار شبیه‌ساز آمیزه‌های مواد انفجاری

باتوجه به خطرات کار با آمیزه‌های انفجاری، تحقیق پیرامون یافتن ذرات خنثی با رفتار رئولوژیکی مشابه ذرات و بلورهای انفجاری قابل‌توجه محققان حوزه پیشران‌ها و مواد انفجاری است. لی و همکاران امکان استفاده از دکلران (Dechlorane) به‌عنوان جایگزین ایمن هگزوژن (RDX) در محمل پلی‌اتیلن‌وینیل‌استات/دی‌اکتیل‌آدیپات در مطالعات رئولوژیکی را بررسی کردند [۱۶]. آنان دریافتند منحنی جریان آمیزه هر دو نوع ذره مشابه یکدیگر بوده و هر دو مقدار تنش تسلیم نزدیک به یکدیگر در ترکیب درصد‌های متفاوت نشان دادند. هر دو آمیزه رفتار رقیق‌شوندگی با زمان (Thixotropic) نشان دادند ولی

مواد منفجره پیوندی با پلیمر (Polymer Bonded Explosive) یا مواد منفجره پیوندی با پلاستیک (Plastic Bonded Explosive)، آمیزه‌ای از مواد پرانرژی هستند که در آن‌ها از محمل (Binder) پلیمری به‌منظور چسباندن و اتصال ذرات ماده انفجاری در کنار یکدیگر استفاده می‌شود [۱]. امروزه از مواد منفجره پیوندی با پلیمر (به اختصار PBX) در موشک‌های ضدتانک، موشک‌های زمین به سطح، موشک‌های زمین به زمین، صنعت معدن و راه‌سازی و ... استفاده می‌شود. اولین آمیزه انفجاری پلیمری در سال ۱۹۵۲ از ترکیب ماده منفجره هگزوژن، پلی‌استایرن و نرم‌کننده دی‌اکتیل فتالات تهیه شد [۲]. معروف‌ترین ذرات یا بلورهای انفجاری مورد استفاده در تولید مواد منفجره پیوندی با پلیمر می‌توان به ۵،۳،۱-تری‌نیتروپروپیلیدروتری‌آدین (که نام‌های هگزوژن (Hexogen) یا RDX نیز به آن اطلاق می‌شود)، ۷،۵،۳،۱-ترانیترو-۵،۳،۱-تری‌نیتروازوکان (که نام اکتوژن (Octogen) یا HMX نیز به آن اطلاق می‌شود) و هگزانیتروآزیسورتریتان (که به آن CI-20 نیز اطلاق می‌شود) اشاره کرد. پلیمرهای طبیعی همچون نیتروسولوز یا پلیمرهای مصنوعی مانند رزین پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل، رزین سیلیکون، وایتون، پلی (اتیلن/وینیل‌استات) و ... در ترکیب آمیزه‌های منفجره پیوندی با پلیمر به‌عنوان محمل استفاده می‌شوند [۳-۷]. از دیگر اجزای این آمیزه‌ها می‌توان به نرم‌کننده‌های کاهش‌دهنده گرانروی و بهبوددهنده فرآیندپذیری اشاره کرد. امروزه تلاش برای تهیه پلیمرها و نرم‌کننده‌های پرانرژی نیتروژن‌دار نیز رو به گسترش است [۸]. این نوع آمیزه‌ها دارای درصد بالایی از ذرات انفجاری (حتی تا حدود ۹۰٪ وزنی) هستند [۹]. با توجه به درصد بالای بلورهای انفجاری، فاز پلیمری به‌صورت لایه نازک پوشش‌دهنده پیرامون ذرات انفجاری قرار می‌گیرد. این لایه پلیمری موجب کاهش حساسیت در برابر ضربه و اصطکاک و بهبود ایمنی در حین حمل‌ونقل و انبارداری می‌شود. مواد منفجره پیوندی با پلیمر با قابلیت قالب‌گیری فشاری، ریخته‌گری، اکستروژن یا حتی تزریق نیز تهیه شده‌اند. مطالعه فرایندهای قالب‌گیری مستلزم بررسی رئولوژی این آمیزه‌هاست. مطالعات بسیاری در حوزه رئولوژی آمیزه‌های با درصد بالای جامد انجام شده است. از گرانوسنج‌های ساده تا رئومترهای پیشرفته برای بررسی رفتار رئولوژی آمیزه‌های پلیمری با مقادیر بالای جامد مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰]. با توجه به میزان بالای ذرات جامد در این آمیزه‌ها، استفاده از گرانروی پیچیده (Complex Viscosity) و قانون کاکس-مرز (Cox-Merz Rule) در حالت نوسانی چندان معتبر نخواهد بود. بنابراین برای



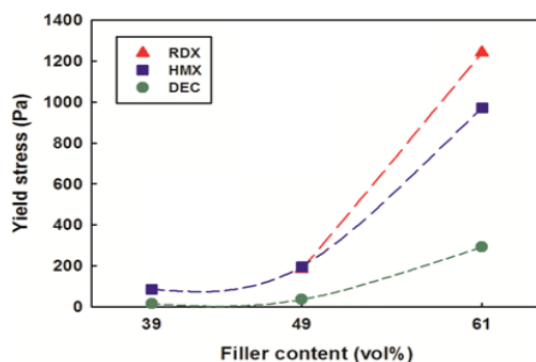
شکل ۳ مقایسه گرانیوی برحسب نرخ برشی آمیزه‌های با درصد بالای دکلران و کربنات کلسیم بر پایه دو گونه اتیلن‌وینیل‌استات [۱۸].



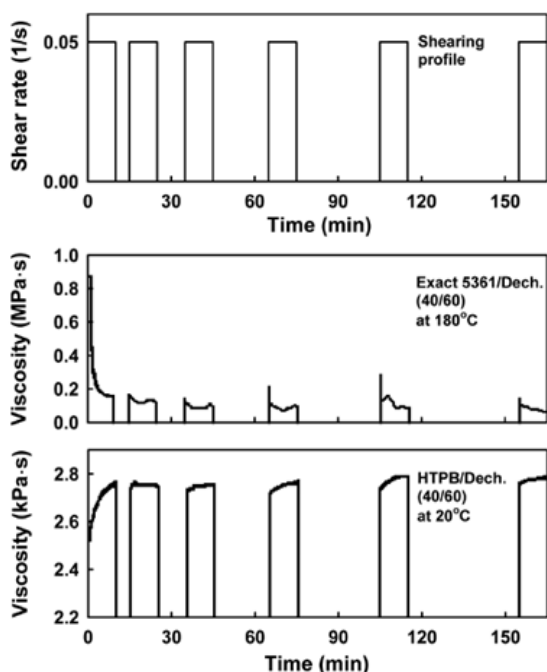
شکل ۱ مقایسه میزان پسماند آمیزه حاوی هگزوزن (RDX) و دکلران (DEC) [۱۶].

در آمیزه‌های با مقادیر بالای هگزوزن (RDX) و اکتوزن (HMX) رفتار شبه‌جامد مشاهده شد و این در حالی است که رفتار آمیزه دارای مقادیر بالای دکلران (DEC) همچنان سیال‌گونه بود. این گروه، در پژوهشی دیگر امکان استفاده از کربنات کلسیم را نیز به‌عنوان جایگزین هگزوزن (RDX) مورد بررسی قرار دادند [۱۸]. نتایج نشان داد برهم‌کنش دکلران با محمل بر پایه اتیلن‌وینیل‌استات بیشتر از کربنات کلسیم بود، شکل ۳. بنابراین دکلران شبیه‌ساز مناسب‌تری از رفتار رئولوژیکی RDX نشان داد. این گروه استفاده از پلاستومرهای آمورف پلی‌اتیلنی را به‌عنوان جایگزین مناسب و شبیه‌ساز محمل Poly(BAMO-AMMO) پیشنهاد دادند [۱۹]. پلاستومرهای آمورف پلی‌اتیلنی، کوپلیمرهای اتیلن با آلفا‌الین‌هایی همچون اکتان با استفاده از کاتالیزورهای متالوسنی هستند. این ترکیبات چقرمگی و مقاومت به ضربه بسیار بالایی از خود نشان می‌دهند. لی و همکاران استفاده از ذرات شکر و دکلران را در جایگزینی هگزوزن در بسترهای پلی‌اتیلن آمورف و پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل مقایسه کردند [۲۰]. آنان دریافتند رفتار رقیق‌شوندگی با زمان حاصل از منحنی رفت‌وبرگشت گرانیوی برحسب نرخ برش آمیزه بر پایه شکر و پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل در دور اول مشاهده شده، در دور دوم کاملاً ناپدید شد، شکل ۴. بنابراین مساحت بین منحنی رفت و برگشت در دور اول برابر با انرژی لازم برای شکست ساختارهای درونی آمیزه در نظر گرفته شد. آنان رفتار رقیق‌شوندگی با زمان آمیزه پلی‌اتیلن آمورف/دکلران را با استفاده از اعمال نرخ برشی یکسان در بازه‌های زمانی با استراحت متفاوت بررسی کردند، شکل ۵. نتایج نشان داد بازیابی ساختاری آمیزه دکلران/پلی‌اتیلن آمورف حتی در بازه‌های زمانی استراحت ۴۰ دقیقه نیز مشاهده نشد. با این حال بازیابی ساختاری در آمیزه دکلران/پلی‌بوتادین

به‌دلیل برهم‌کنش ضعیف‌تر میان ذرات دکلران (DEC)، پسماند (Hysteresis) منحنی جریان در حالت رفت و برگشت آمیزه دکلران (DEC) کمتر از آمیزه هگزوزن (RDX) بود، شکل ۱. آنان رفتار رئولوژی آمیزه‌های مواد منفجره پیوندی با پلیمر بر پایه اتیلن‌وینیل‌استات/دی‌اکتیل‌آدیپات با درصد بالای پرکننده‌های هگزوزن (RDX)، اکتوزن (HMX) و دکلران (DEC) را در آزمون جاروب بسامد در حالت نوسانی نیز مقایسه کردند [۱۷]. آنان با برازش رابطه کاسن (Casson Model) بر منحنی تنش بر حسب نرخ برشی، تنش تسلیم آمیزه‌های دارای مقادیر متفاوت از این مواد منفجره را محاسبه کردند. نتایج نشان داد افزایش تنش تسلیم آمیزه منفجره حاوی ذرات هگزوزن (RDX) با افزایش مقدار آن، بیشتر از دو ذره دیگر بود. باوجود احتمال برهم‌کنش‌های هیدروژنی بالاتر اکتوزن (HMX) با محمل اتیلن‌وینیل‌استات/دی‌اکتیل‌آدیپات، ممانعت فضایی بیشتر، موجب کمترشدن تنش تسلیم آن نسبت به آمیزه هگزوزن (RDX) شد، شکل ۲.

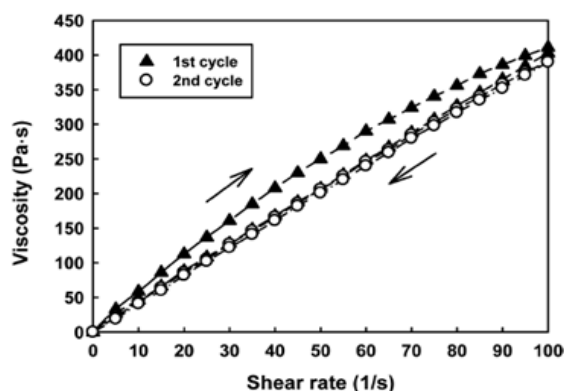


شکل ۲ تنش تسلیم آمیزه‌های انفجاری پیوندی با پلیمر بر حسب مقادیر بلورهای انفجاری هگزوزن (RDX)، اکتوزن (HMX) و شبیه‌ساز دکلران (DEC) [۱۷].



شکل ۵ آزمون اعمال نرخ برشی و استراحت‌های متوالی آمیزه های دکلران / پلی‌اتیلن‌آمورف و دکلران/پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل [۲۰].

اندازه ذره کوچک‌تر، بزرگ‌تر باشد، کاهش گرانروی محسوس‌تر بوده و کاهش مدول ذخیره و اتلاف شدیدتر خواهد بود، شکل ۷. کاهش گرانروی و مدول‌های ذخیره و اتلاف منجر به تسهیل تولید و فرایندپذیری آمیزه انفجاری می‌شود. لیو و همکاران دریافتند تأثیر سهم دانه‌بندی ذرات کوچک و بزرگ اکتوژن را بر رئولوژی آمیزه انفجاری برپایه رزین آلدهیدی بررسی کردند. نتایج نشان داد افزایش نسبت ذرات اکتوژن (HMX) با دانه‌بندی کوچک (۱۲ میکرون) نسبت به ذرات با دانه‌بندی بزرگ (۲۵۰-۴۲۵ میکرون)، در نرخ برشی پایین، در ابتدا افزایش گرانروی مشاهده شده و سپس کاهش

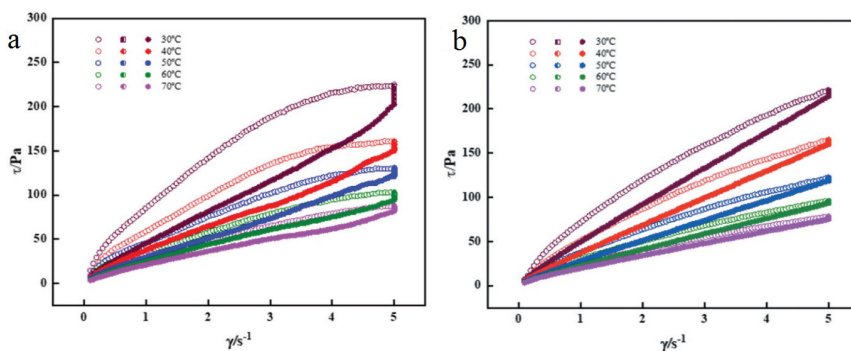


شکل ۴ گرانروی برحسب نرخ برشی منحنی رفت و برگشت آمیزه شکر / پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل در دورهای اول و دوم [۲۰].

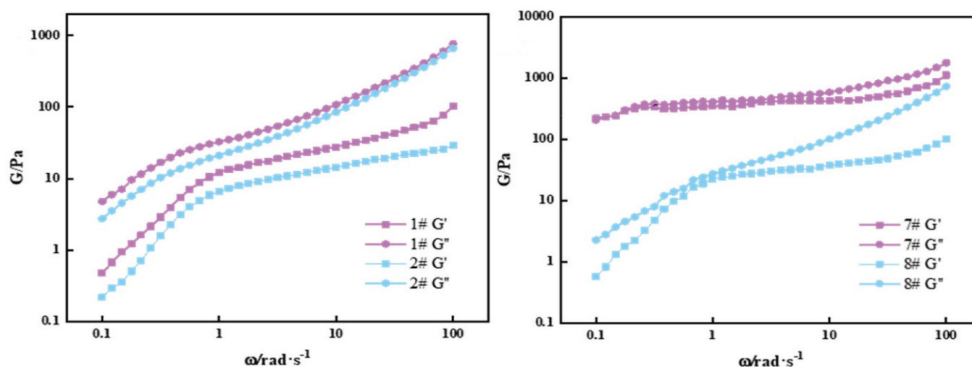
خاتمه‌یافته با هیدروکسیل صورت گرفت. بنابراین مرور منابع علمی نشان داد باوجود مشابهت در برخی از رفتارهای رئولوژیکی، امکان استفاده از شبیه‌ساز ایمن رئولوژیکی به جای ذرات انفجاری در آزمون‌های رئومتری وجود ندارد.

۳ تأثیر توزیع اندازه ذرات بر رفتار رئولوژی آمیزه‌های منفجره پیوندی با پلیمر

تأثیر استفاده از دو اندازه ذره هگزوژن (RDX) بر رئولوژی آمیزه منفجره بر پایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل توسط چنگ و همکاران مطالعه شد [۲۱]. آنان دریافتند استفاده از دو اندازه ذره نسبت به یک نوع اندازه ذره موجب کاهش مساحت بین منحنی رفت و برگشتی منحنی جریان شده و در نتیجه وابستگی به زمان آمیزه در دماهای مختلف کاهش یافت، شکل ۶. نتایج نشان داد شدت رقیق‌شوندگی با نرخ برشی با افزایش ذرات با اندازه کوچک‌تر کاهش یافت. از طرف دیگر، هرچقدر نسبت اندازه ذره بزرگ‌تر نسبت به



شکل ۶ منحنی جریان رفت و برگشتی در دماهای مختلف برای آمیزه با (a) یک نوع اندازه ذره و (b) دو نوع اندازه ذره [۲۱].



شکل ۷ مدول ذخیره و اتلاف پس از استفاده از ذرات کوچکتر (a) نسبت اندازه ذرات کوچک و (b) بزرگ [۲۱]

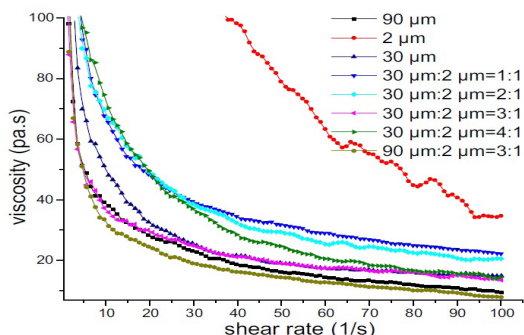
نسبت ۳ به ۱، گرانروی بسیار پایین تری نسبت به مقادیر ۱ به ۲، ۱ به ۱ یا حتی ۴ به ۱ نشان داد، شکل ۹. در حالت کلی، اگر نسبت قطر ذرات بزرگتر به کوچکتر تعلیقی برابر با λ و نسبت ذرات کوچک به کل ذرات را برابر با ξ در نظر بگیریم، در صورتی که کل مقادیر جامد تعلیقی ثابت باشد، با افزایش مقدار صورتی که λ از ۱ به $7/25$ ، گرانروی تعلیقی کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد افزایش مقادیر λ به بزرگتر از ۱۰ تاثیری در کاهش گرانروی ندارد. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد مقادیر بهینه برای کاهش گرانروی $6/25 = \lambda$ و $\xi = 25\%$ است [۲۳، ۲۴].

۴ اثر اصلاح سطح و برهم کنش‌های بین سطحی

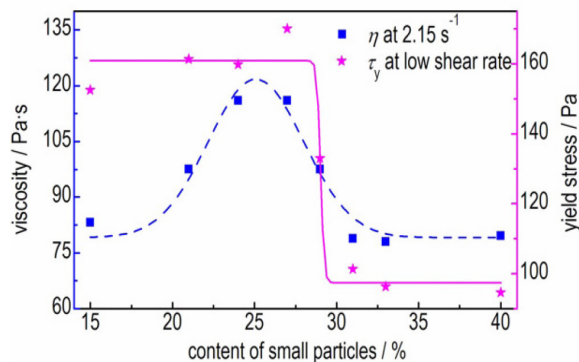
دویان و همکاران اثر اصلاح سطح آب‌گریز و آب‌دوست بر رئولوژی آمیزه انفجاری شامل هگزانیتر و آزیسوورتزیتان (CI-20) به‌عنوان ماده انفجاری و پنتاتری اتینول آکریلات به‌عنوان محمل را بر گرانروی مورد مقایسه قرار دادند [۲۵]. شکل ۱۰. نتایج نشان داد در نرخ‌های برشی پایین (کمتر از $20 s^{-1}$)، گرانروی آمیزه آب‌دوست (CI-20@hydrophilic) به دلیل برهم کنش‌های

یافت، شکل ۸ [۲۲]. این پدیده به افزایش سطح تماس میان ذرات با افزایش سهم ذرات با دانه‌بندی کوچک نسبت داده شد. افزایش سهم ذرات با دانه‌بندی کوچک به بیش از ۲۷٪ درصد وزنی، منجر به افزایش غلظت و سرخوردن و در نتیجه کاهش گرانروی شد. در نرخ‌های برشی بالاتر، با افزایش سهم ذرات با دانه‌بندی کوچک، گرانروی با شیب ملایمی، افزایش یافت. تنش تسلیم با افزایش درصد ذرات کوچک به بیش از ۳۰٪ وزنی، کاهش یافت. این پدیده به بیشتر بودن اینرسی ذرات بزرگ نسبت به ذرات کوچک در میدان برشی نسبت داده شد، شکل ۸ [۲۲].

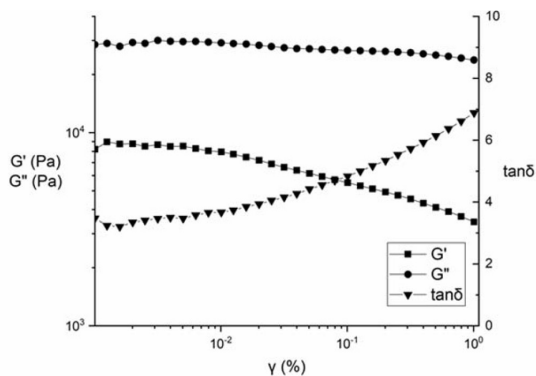
لی و همکاران رفتار رئولوژیکی آمیزه برپایه بلورهای انفجاری هگزانیتر و آزیسوورتزیتان (CI-20) و محمل پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل را بررسی کردند. با کاهش اندازه ذرات هگزانیتر و آزیسوورتزیتان (CI-20) گرانروی آمیزه در کل بازه نرخ برشی کاهش یافت. آنان دریافتند در مقادیر یکسان از این بلورهای انفجاری، استفاده از مقادیر نسبی ذرات با اندازه متوسط ۳۰ میکرونی به ذرات با اندازه متوسط ۲ میکرونی با



شکل ۹ گرانروی بر حسب نرخ‌برشی آمیزه انفجاری برپایه رزین پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل با توزیع اندازه ذرات هگزانیتر و آزیسوورتزیتان (CI-20) متفاوت [۲۴].

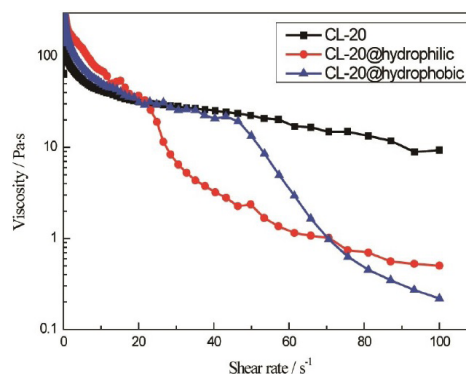


شکل ۸ گرانروی و تنش تسلیم آمیزه انفجاری پیوندی با پلیمر بر پایه رزین آلدئیدی بر حسب سهم ذرات با دانه‌بندی کوچک اکتوژن [۲۲].



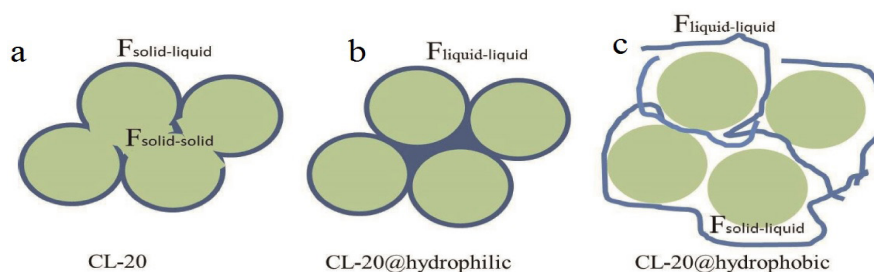
شکل ۱۲ مدول ذخیره و اتلاف و ضریب اتلاف در برابر کرنش در آزمون جاروب کرنش آمیزه ۸۵٪ وزنی اکتوژن در بستر پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل [۲۶].

در اثر اصلاح سطح، منجر به مشاهده چنین پدیده‌ای می‌شود. رفتار رئولوژیکی آمیزه مواد منفجره شامل اکتوژن (HMX) و محمل برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل و عامل پخت ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) توسط باجیک و همکاران بررسی شد [۲۶]. نتایج نشان داد با افزایش نسبت عامل پخت به پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل، شیب مدول ذخیره و اتلاف در برابر بسامد در آزمون جاروب بسامد به ترتیب از ۲ و ۱ بیشتر شدند. شیب مدول ذخیره و اتلاف سیال گرانو ایده‌آل مدل ماکسول، در برابر بسامد به ترتیب ۲ و ۱ هستند. میزان انحراف از این شیب‌ها نشان‌دهنده رفتار جامدگونه است [۲۷]. از طرف دیگر، نتایج نشان داد آمیزه مواد منفجره شامل ۸۵٪ وزنی از اکتوژن (HMX) نیز در آزمون‌های جاروب دامنه و جاروب بسامد رفتار شبه‌جامد نداشته و مدول اتلاف بیشتر از مدول ذخیره بود، شکل ۱۲. عدم مشاهده رفتار شبه‌جامد حتی تا این میزان از درصد جامد، مربوط به برهم‌کنش‌های ضعیف میان محمل غیرقطبی پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل و ذرات اکتوژن است.

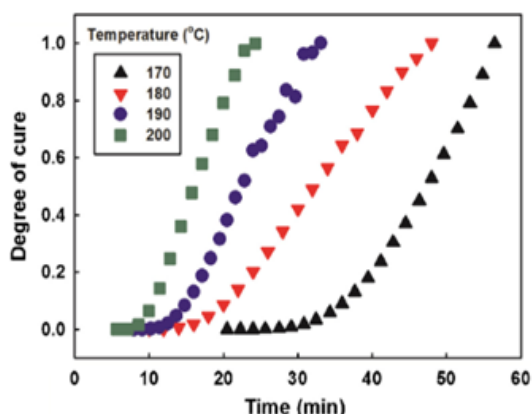


شکل ۱۰ مقایسه اثر اصلاح سطح ماده منفجره هگزانیتر و آزیسورتریتان (CL-20) بر گرانیوی آمیزه برحسب نرخ برشی [۲۵].

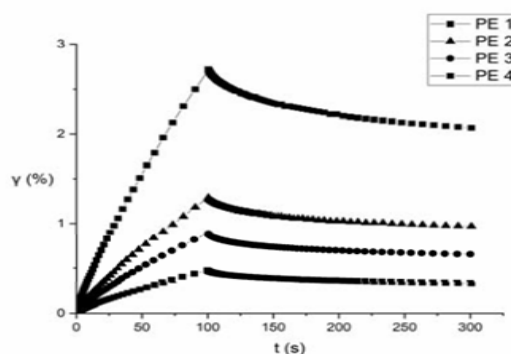
نیرومندتر با رزین پلیمری، بیشتر از هگزانیتر و آزیسورتریتان اصلاح نشده و هگزانیتر و آزیسورتریتان آب‌گریز (CL-20@hydrophobic) بود. با این حال، با افزایش نرخ برشی و تغییر وضعیت ذرات، در نرخ برشی بالاتر از 20 s^{-1} ، گرانیوی آمیزه هگزانیتر و آزیسورتریتان آب‌دوست (CL-20@hydrophilic) افت ناگهانی نشان داد. آمیزه دارای ذرات (CL-20@hydrophobic) نیز افت ناگهانی در نرخ برشی 46 s^{-1} نشان داد. آمیزه هگزانیتر و آزیسورتریتان اصلاح‌نشده (CL-20) تغییرات ملایمی تا نرخ‌های برشی بالا نشان داد. این پدیده به ضرایب اصطکاک میان اجزای آمیزه نسبت داده شد. در آمیزه دارای ذرات آب‌دوست (CL-20@hydrophilic) و ذرات آب‌گریز (CL-20@hydrophobic) اصطکاک میان ذرات اصلاح‌شده و رزین (در اصطلاح اصطکاک مایع-مایع) غالب بوده و این در حالی است که در ذرات اصلاح‌نشده، اصطکاک میان ذرات (در اصطلاح اصطکاک جامد-مایع) غالب است، شکل ۱۱. رقابت میان کاهش اصطکاک (منجر به کاهش گرانیوی) از یکسو و افزایش برهم‌کنش میان اجزای آمیزه (منجر به افزایش گرانیوی)



شکل ۱۱ طرح‌واره از برهم‌کنش میان اجزای آمیزه انفجاری پیوندی با پلیمر (a) هگزانیتر و آزیسورتریتان اصلاح‌نشده (CL-20) و (b) هگزانیتر و آزیسورتریتان اصلاح‌شده آب‌دوست (CL-20@hydrophilic) و (c) هگزانیتر و آزیسورتریتان آب‌گریز (CL-20@hydrophobic) [۲۵].



شکل ۱۵ پیشرفت واکنش پخت پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل با عامل پخت ایزوفوران دی ایزوسیانات در دماهای مختلف [۲۹].



شکل ۱۳ آزمون خزش برشی آمیزه های مواد منفجره با مقادیر مختلف نسبت عامل پخت به رزین پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (PE 1) ۰/۲ ، (PE 2) ۰/۳ ، (PE 3) ۰/۳۵ و (PE 4) ۰/۲۶ [۲۶].

به رقابت میان کاهش گرانیوی در اثر افزایش دما و افزایش آن به سبب تشدید فرایند پخت نسبت داده شد. بهترین دمای قالبگیری و فرایندپذیری ناحیه کمینه در بازه دمایی ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد بود.

لی و همکاران [۲۹] اثر دما بر پخت محمل پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل با عامل پخت ایزوفوران دی ایزوسیانات (IPDI) را بررسی کردند. آنان با اندازه گیری تغییرات مدول ذخیره و اتلاف برحسب زمان در بسامد ۱ هرتز، تأثیر دما را بر فرایند پخت بررسی کردند. آنان با استفاده از نسبت اختلاف مدول ذخیره در هر لحظه $G'(t)$ و مدول ذخیره در لحظه اولیه $G'(0)$ به اختلاف مدول ذخیره در زمان انتهایی $G'(\infty)$ و مدول ذخیره در لحظه اولیه $G'(0)$ میزان پیشرفت واکنش پخت را کمی کردند، شکل ۱۵.

$$\alpha = \frac{G'(t) - G'(0)}{G'(\infty) - G'(0)} \quad (1)$$

با افزایش دما از ۱۷۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد، زمان رسیدن به پخت نهایی به ۱/۳ کاهش یافت. از طرف دیگر با استفاده از محل تقاطع مدول ذخیره و اتلاف (ضریب اتلاف برابر با یک $\tan \delta = 1$) زمان رسیدن به نقطه ژل (Gel Time) اندازه گیری شد. با افزایش دما از ۱۷۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد زمان رسیدن به نقطه ژل از ۳۵ دقیقه به ۱۰ دقیقه کاهش یافت.

۶ اثر نرم کننده

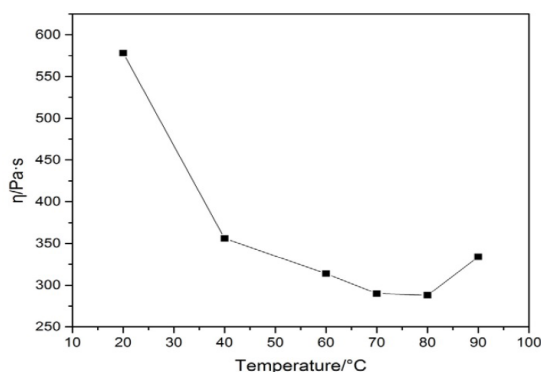
یلماز و همکاران اثر چهار نوع نرم کننده متداول بر رئولوژی آمیزه انفجاری موسوم به PBXN-109 مورد مطالعه قرار دادند [۳۰]. این آمیزه انفجاری بر پایه هگزوزن (RDX) و رزین پلی بوتادین

محمل غیرقطبی بوده و امکان تشکیل برهم کنش های قطبی-قطبی و هیدروژنی با ذرات اکنوزن وجود ندارد.

نتایج آزمون خزش نیز نشان داد، میزان کرنش گرانیوی این آمیزه انفجاری بیشتر از کرنش الاستیک بوده و با افزایش نسبت عامل پخت (IPDI) به رزین پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB)، نسبت کرنش الاستیک به کرنش کلی افزایش یافت، شکل ۱۳.

۵ اثر دما

وی و همکاران نیز گرانیوی آمیزه انفجاری هگزانیتروآزیسورتریتان (CI-20) را با محمل پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل بررسی کردند [۲۸]. نتایج نشان داد آمیزه در حالت پخت رفتار رقیق شونده با نرخ برشی داشته و دارای کمینه گرانیوی نسبت به دما بود، شکل ۱۴. این کمینه



شکل ۱۴ گرانیوی بر حسب دمای آمیزه انفجاری برپایه ی هگزانیتروآزیسورتریتان (CI-20) و پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل در حال پخت با تولوئن دی ایزوسیانات در نرخ برشی ۲ [۲۸].

جدول ۱ اثر نوع نرم‌کننده بر ضرایب مدل توانی برازش‌شده بر آمیزه منفجره پیوندی با پلیمر [۳۰].

نوع نرم‌کننده	دی‌اکتیل‌آدیپات [۳۱]	ایزودسیل‌پراگونات (IDP)	دی‌ایزونونیل‌فتالات (DINA)	دی‌ایرونونیل‌آدیپات (DINP)
ضریب K	۴۰۲۴	۵۹۵۰	۴۲۵۴	۲۹۴۸
ضریب توانی n	۰/۵۲۶۲	۰/۳۹۱۴	۰/۵۲۶۳	۰/۶۱۱۳

برش نشان می‌دهند. این پدیده مربوط به جهت‌گیری ذرات در راستای اعمال نرخ برشی است. رفتار وابسته به زمان این آمیزه‌ها، مربوط به شکست ساختارها در حین اعمال تنش و عدم تشکیل و بازیابی آن است. باوجود دارا بودن برخی شباهت‌ها، ذرات ختشی همچون دکران، شکر یا کربنات کلسیم شبیه‌ساز مناسبی برای رفتار رئولوژیکی بلورهای انفجاری نبودند. استفاده از توزیع اندازه ذرات پهن بلورهای انفجاری منجر به کاهش سطح میان منحنی رفت و برگشت منحنی جریان و در نتیجه وابستگی به زمان آمیزه شد. جایگزینی بخشی از ذرات بلورهای انفجاری با ذرات با اندازه بسیار کوچک منجر به کاهش قابل توجه مدول ذخیره و اتلاف آمیزه در برابر بسامد شد. این پدیده برای ذرات اولیه بزرگ‌تر محسوس‌تر بود. اصلاح سطح بلورهای انفجاری و افزایش برهم‌کنش با محمل پلیمری، به کاهش قابل توجه گرانروی منجر شد. نرم‌کننده‌ها موجب کاهش گرانروی آمیزه‌های انفجاری و بهبود فرایندپذیری آن‌ها می‌شوند. با این حال رفتار رقیق‌شوندگی با نرخ‌برشی شدید می‌شود. افزایش رفتار رقیق‌شوندگی به معنای کاهش پایداری آمیزه در حین شکل‌دهی است.

خاتمه‌یافته با هیدروکسیل است. نتایج نشان داد حضور نرم‌کننده موجب تغییر رفتار رقیق‌شوندگی شده و اثر نرم‌کننده ایزودسیل پراگونات (IDP) بیشتر از سایر نرم‌کننده‌ها بود، جدول ۱. لی و همکاران اثر سه نوع نرم‌کننده دی‌اکتیل‌آدیپات [۳۱]، دی‌اکتیل‌سباسات (DOS) و دی‌بوتیل‌فتالات (DBP) را بر رئولوژی آمیزه انفجاری هگزائیتروآزیسورتریتان (CI-20) با محمل پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل بررسی کردند. آنان دریافتند در کل منحنی جریان، گرانروی آمیزه‌های حاوی دی‌اکتیل‌آدیپات کمتر از دی‌اکتیل‌سباسات و دی‌بوتیل‌فتالات بود. دی‌اکتیل‌آدیپات همچون دی‌اکتیل‌سباسات خطی بوده، با این حال جرم مولکولی آن کمتر است. دلیل کمتر بودن اثر دی‌بوتیل‌فتالات در کاهش گرانروی، به حلقوی بودن آن نسبت داده شد. با این وجود، نرم‌کننده موجب افزایش رقیق‌شوندگی با نرخ‌برشی شد. از این منظر، دی‌اکتیل‌سباسات کم‌ترین میزان افزایش رقیق‌شوندگی با نرخ‌برشی را نشان داد.

۷ نتیجه‌گیری

آمیزه‌های منفجره پیوندی با پلیمر با دارا بودن مقادیر بالایی از بلورهای انفجاری (حدود ۹۰٪ وزنی) رفتار وابسته به نرخ

مراجع

- Zhang Z., Cao X., Gao G., Chen Y., Preparation and Thermal Stability of Nano-Sized Hmx-Based Polymer Bonded Explosives, *Combustion Science and Technology*, 195, 1945-1959, **2023**.
- Yan Q.-L., Zeman S., Elbeih A., Recent Advances in Thermal Analysis and Stability Evaluation of Insensitive Plastic Bonded Explosives (Pbxs), *Thermochimica Acta*, 537, 1-12, **2012**.
- Szala M., Polymer-Bonded Secondary Explosives, *Materiały Wysokoenergetyczne*, 13, 5-16, **2021**.
- Zalewski K., Chyłek Z., Trzciniński W.A., A Review of Polysiloxanes in Terms of Their Application in Explosives, *Polymers*, 13, 1080-1091, **2021**.
- Mark Hoffman D., Dynamic Mechanical Signatures of Viton A and Plastic Bonded Explosives Based on This Polymer, *Polymer Engineering & Science*, 43, 139-156, **2003**.
- Daniel M.A., Polyurethane Binder Systems for Polymer Bonded Explosives, *Chemistry, Engineering*, **2006**.
- Elbeih A., Zeman S., Jungova M., Vávra P., Akstein Z., Effect of Different Polymeric Matrices on Some Properties of Plastic Bonded Explosives, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 37, 676-684, **2012**.
- Gozin M., Fershtat L.L., Recent Advances in Chemistry of Nitrogen-Rich Energetic Polymers and Plasticizers, *Inbook: Nitrogen-Rich Energetic Materials*, 189-238, **2023**.
- Xiao Y., Gong T., Zhang X., Sun Y., Multiscale Modeling for Dynamic Compressive Behavior of Polymer Bonded Explosives, *International Journal of Mechanical Sciences*, 242, 108007, **2023**.
- Rueda M.M., Auscher M.-C., Fulchiron R., Périé T., Martin G., Sonntag P., Cassagnau P., Rheology and Applications of Highly Filled Polymers: A Review of Current Understanding, *Progress in Polymer Science*, 66, 22-53, **2017**.
- Kalyon D.M., Aktaş S., Factors Affecting the Rheology and Processability of Highly Filled Suspensions, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 5, 229-254, **2014**.
- Cloitre M., Bonnacaze R.T., A Review on Wall Slip in High Solid Dispersions, *Rheologica Acta*, 56, 283-305, **2017**.
- Malkin A.Y., Patlazhan S., Wall Slip for Complex Liquids—Phenomenon and Its Causes, *Advances in Colloid and Interface Science*, 257, 42-57, **2018**.
- Buscall R., Wall Slip in Dispersion Rheometry, *Journal of Rheology*, 54, 1177-1183, **2010**.
- Kukla C., Duretek I., Gonzalez-Gutierrez J., Holzer C., Rheology of Highly Filled Polymers, *Polymer rheology*, Mexico, 153-173, **2018**.
- Naeun L., Rheological Properties Comparison Between Polymer Bonded Explosives (Pbx) and Its Simulant. in AIP Conference Proceedings, AIP Publishing, Korea, **2016**.
- Choi J.H., Lee S., Lee J.W., Non-Newtonian Behavior Observed Via Dynamic Rheology for Various Particle Types in Energetic Materials and Simulant Composites, *Korea-Australia Rheology Journal*, 29, 9-15, **2017**.
- Lee S., Hong I.-K., Lee J.W., Shim J.S., Estimation of Rheological Properties of Highly Concentrated Polymer Bonded Explosive Simulant by Microstructure Analysis, *Polymer (Korea)*, 38, 225-231, **2014**.
- Lee S., Hong I.-K., Lee J.W., Lee K.D., Highly Concentrated Polymer Bonded Explosive Simulant: Rheology of Exact/Dechlorane Suspension, *Polymer (Korea)*, 38, 286-292, **2014**.
- Lee S., Hong I.-K., Ahn Y., Lee J.W., Rheological Characteristics of Highly Concentrated Polymer Bonded Explosive Simulant: Wall Slip, Thixotropy, and Flow Instability, *Polymer (Korea)*, 38, 213-219, **2014**.
- Cheng W., Li K., Gao L., Feng C., An C., Ye B., Wang J., Effect of the Fractal Characteristics of the Rdx Particles on the Rheology of the Rdx-Based Casting Aluminized Explosives, *Journal of Energetic Materials*, 41, 615-631, **2023**.
- Effects of Hmx Gradation on the Rheological Properties of the Aldol Based Polymer Bonded Explosive, *Chinese Journal of Energetic Materials*, 24, 978-984, **2016**.
- Chong J., Christiansen E., Baer A., Rheology of Concentrated Suspensions, *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 2007-2021, **1971**.
- Li H. X., Wang J. Y., An C. W., Study on the Rheological Properties of CI-20/Htpb Casting Explosives, *Central European Journal of Energetic Materials*, 11, 237-255, **2014**.
- Duan S., Ding F., Sun H., Xiao C., Li S., Zhu Q., Construction of CI-20 Surface Layer with Different Wetting Properties and Its Effect on Slurry Rheological Behavior and Mechanical Sensitivities, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 46, 1837-1843, **2021**.
- Bajić D., Dimitrijević I., Terzić S., Influence of Differently Cured Polymeric Binders on Rheology Properties of Plastic Explosives, *Scientific Technical Review*, 72, 38-43, **2022**.
- Ramli H., Zainal N.F.A., Hess M., Chan C.H., Basic Principle and Good Practices of Rheology for Polymers for Teachers

and Beginners, *Chemistry Teacher International*, 4, 307-326, **2022**.

28. Wei Y., Wang J.-Y., An C., Li H., Curing Reaction and Rheological Properties of the Slurry of an Htpb/C1-20-Based Composite Explosive, *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 14, 437-451, **2015**.

29. Lee S., Choi J.H., Hong I.-K., Lee J.W., Curing Behavior of Polyurethane as a Binder for Polymer-Bonded Explosives, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 980-985,

2015.

30. Yılmaz G.A., Şen D., Kaya Z.T., Tinçer T., Effect of Inert Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Sensitivity Properties of Polyurethane-Based Plastic Bonded Explosives, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40907(1-8), **2014**.

31. Holland R.A., Kirschvink J.L., Doak T.G., Wikelski M., Bats Use Magnetite to Detect the Earth's Magnetic Field, *Plos One*, 3, 1-6, **2008**.