

بررسی اثر پلی‌آنیلین بر کاهش تجمع بار ساکن در ترکیبات انفجاری پودری HMX و PETN

منوچهر فتح‌اللهی*، حبیبه لطف زاده، فاطمه همتی خراسانلو، سید قربان حسینی

ایران، تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۷/۰۵ تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۳/۲۹ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۴/۰۸

چکیده

یکی از دلایل اصلی حواث ناخواسته انفجار در صنایع مواد پراثرژی، الکتریسیته ساکن است. فعالیت های مرتبط با مواد پراثرژی منجر به تولید بار ساکن می شود. اکثر مواد پراثرژی غیرسانا هستند، دچار تجمع بار ساکن می شوند و حساس به تخلیه بار ساکن هستند. یکی از روشهای کاهش خطر ناشی از اشتعال توسط تخلیه بار ساکن در فرایندهای مواد پراثرژی استفاده از اصلاح کننده های آنتی استاتیک است. در این تحقیق برای کاهش تجمع بار ساکن از افزودنی پلی‌آنیلین سنتز شده، با روش های دوغابی، آبی-تبخیری، تبخیر حلال و مخلوط فیزیکی استفاده شده است. از میان نمونه های بررسی شده ترکیب حاوی ۵٪ وزنی پلی‌آنیلین به روش دوغابی، جهت بررسی و اندازه گیری میزان تولید و تجمع بار ساکن، تحت ریزش از چیدمان سطح شیب دار قرار گرفتند. در این ارزیابی، میزان کاهش تولید و تجمع بار ساکن در مواد منفجره پودری سیکلو تترا متیلن تترا نیترا آمین (HMX) و پنتا اریتریتول تترا نیترات (PETN)، با استفاده از پلیمر هادی پلی‌آنیلین به ترتیب از ۳۶۰۰- و ۵۴۰۰- به نزدیک ۰ نانوکولن بر کیلوگرم کاهش یافته است.

کلمات کلیدی: مواد منفجره HMX و PETN، پلی‌آنیلین، تجمع بار ساکن، تخلیه الکترواستاتیک، مقاومت حجمی.

۱- مقدمه

مواد منفجره پودری اکتاهیدرو-۱،۳،۵،۷-تترانیترو-۱،۳،۵،۷-تترازوسین معروف به اکتوژن یا HMX ($C_4H_8N_8O_8$) و پنتا اریتریتول تترا نیترات یا PETN ($C_5H_8N_4O_{12}$)، معروف به پتن از جمله مواد منفجره بسیار مهم و پر کاربرد در صنایع نظامی هستند. بطور کلی همه مواد منفجره وقتی در معرض برخی محرک های خارجی مانند ضربه، اصطکاک، جرقه یا گرما قرار گیرند منجر به آغازگری شده و مقدار زیادی انرژی در زمان بسیار کوتاهی آزاد می کنند. میزان انرژی لازم برای آغازش یک ترکیب انفجاری از طریق محرک های یاد شده حساسیت مواد منفجره نامیده می شود. در بین انرژی های حساسیت مواد منفجره، حساسیت به تخلیه بار ساکن (ESD)^۱ دارای حداقل مقدار ممکن در بین سایر منابع آغازگری می باشد. به همین دلیل گزارشات منتشر شده از حوادث ناخواسته ناشی از تخلیه بار ساکن، دارای بالاترین علل وقوع حوادث صنعتی می باشد. بنابراین مطالعه

mfathollahi@alumni.ut.ac.ir

* نویسنده مسئول: دانشیار دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

^۱ Electrostatic Discharge

کمینه انرژی آغازگری ناشی از تخلیه بار ساکن (MIE)^۱ و مقدار انرژی منبع آغازگری (ISE)^۲ بصورت همزمان از اهمیت اساسی در مطالعات ایمنی فرایندی مواد منفجره و ترکیبات انفجاری برخوردار است [۱،۲].

غالب مواد منفجره پودری دارای مقاومت حجمی بسیار بالایی بوده و نارسانا هستند؛ بنابراین در حین فرایندهای مختلف از جمله خشک کردن، الک کردن، خردایش، آسیاب، اختلاط، انتقال (خصوصاً توسط باد) و بسته‌بندی دچار تولید و تجمع بار ساکن می‌شوند. در اثر افزایش تجمع بار ساکن، ناگزیر باید انرژی بار ساکن تجمع یافته از طریق تخلیه آزاد شود و این انرژی چه بسا موجب آغازگری و حوادث ناخواسته شود [۳-۶]. همانطور که ذکر شد در اثر کلیه فرایندهای دینامیکی، بار ساکن بر روی مواد نارسانا یا مواد رسانایی که به زمین متصل نیستند، تجمع می‌یابد. مهم‌ترین عامل تجمع بار در یک ماده، مقاومت مولکول‌های آن در برابر گذردهی الکترون است؛ که ارتباط مستقیمی با مقاومت ویژه آن ماده دارد. هرچه مقاومت ویژه ماده بیشتر باشد، مطابق رابطه (۱)، مقدار بار تجمع یافته بر روی آن نیز افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر مقاومت ویژه محصولات پودری میزان تمایل پودرها به حفظ بار ساکن را نشان می‌دهد [۹-۷]. با افزایش بار تجمع یافته (Q) بر روی ماده و پایین بودن نرخ اتلاف آن نسبت به نرخ بار تجمع یافته، ولتاژ استاتیکی (V_s) ناشی از بار ساکن تجمع یافته نیز افزایش می‌یابد، اگر این ولتاژ استاتیکی از ولتاژ شکست آن ماده (V_c) یا محیط بیشتر شود، یک کانال رسانایی در محیط ایجاد شده و بار ساکن تجمع یافته تخلیه می‌گردد. انرژی تخلیه بار ساکن به‌عنوان انرژی منبع آغازگری (ISE) مطابق رابطه (۲) بصورت گرما آزاد می‌گردد و در صورتی که این انرژی آزاد شده از کمینه انرژی آغازگری ماده (MIE) بیشتر شود، موجب آغازگری ماده خواهد شد [۱۰].

$$V_s = \frac{Q}{C} \quad (1) \quad \text{Vs ولتاژ ایستا با واحد ولت، Q بار ساکن تجمع یافته روی ماده با واحد کولن، C ظرفیت الکتریکی ماده با واحد}$$

$$E = \frac{CV_s^2}{2} \quad (2) \quad \text{فاراد و E انرژی تخلیه میدان الکترواستاتیک با واحد ژول}$$

بر اساس آمارهای موجود یکی از مهم‌ترین عوامل ایجاد انفجارهای ناخواسته و حوادث صنعتی در مواد منفجره پودری، تخلیه الکتریکی بر اثر تجمع بار ساکن بر روی پودرهای انفجاری است [۱۱]. راه‌های زیادی برای کاهش تولید و تجمع بار ساکن در صنعت در فرایندهای خشک‌مانند ریزش، الک کردن و انتقال پنوماتیکی وجود دارد که شامل اتصال به زمین، هم‌پتانسیل کردن، رطوبت‌سازی، استفاده از دستگاه‌های حذف‌کننده بار و غیره است که هر کدام دارای محدودیت‌های خاص فنی و اقتصادی هستند، برای مثال اتصال به زمین و هم‌پتانسیل کردن برای مواد پودری عایق بی‌معنی است، رطوبت‌سازی همیشه قابل کنترل نیست و همین‌طور استفاده از دستگاه‌های حذف‌کننده بار در همه‌ی مکان‌ها امکان‌پذیر نبوده و صرفه‌ی اقتصادی ندارد [۱۴-۱۱]. یکی از روش‌های موثر برای کاهش تجمع بار ساکن در ترکیبات نارسانا استفاده از افزودنی‌های آنتی استاتیک می‌باشد. ترکیبات

^۱ Minimum Ignition Energy

^۲ Ignition Source Energy

آنتی‌استاتیک به دلیل داشتن یک سر آب‌دوست باعث افزایش رسانایی ترکیب و پخش و انتقال بار می‌شوند و همچنین به دلیل سردیگر چربی‌دوست باعث کاهش نرخ تولید بار ساکن می‌گردند ضمن اینکه این ترکیبات به دلیل استفاده ناچیز از آنها (<۱٪) ماهیت شیمیایی ماده را تغییر نمی‌دهد. [۱۵].

افزودنی‌های هادی مانند نانولوله‌های گرافن به‌عنوان پوشش در استیفات سرب، پلی‌آنیلین در اکسید مولیبدن و سورفکتانت‌های کاتیونی، آنیونی، آمفوتریک و غیر یونی در مواد بسیار حساس آزید سرب و استیفات سرب و پلی وینیل پیرولیدون در مواد پرانرژی مختلف استفاده شده است و کاهش حساسیت به تخلیه بار ساکن در آن‌ها مشاهده شده است؛ اما بسیاری از مواد در برخی از موارد نتیجه مطلوبی نداشته و از قیمت تولید بالا و قابلیت اجرایی ضعیفی در صنعت برخوردار هستند [۲۰-۱۶]. لایندر [۲۱] تأثیرات واکس بیروکس و پارافین را به‌عنوان غیرحساس کننده در شروع و پخش انفجار توسط محرک ضربه و اصطکاک در HMX - β و PETN توصیف کرد. لایندر کشف کرد با افزایش پارافین از ۲ به ۸ درصد وزنی، میزان آغازگری کاهش پیدا کرده است. پوسزینسکی و همکاران [۲۲] از پلیمر پلی وینیل پیرولیدون^۱ (PVP)، پلی وینیل بوتیرال^۲ (PVB) و اتیل سلولز^۳ (Ethocel) به‌عنوان غیرحساس کننده برای پوشش‌دهی ماده منفجره DBX-1 استفاده کردند که ماده منفجره را نسبت به ضربه و اصطکاک غیر حساس کرده است. با این حال پیش‌بینی می‌شود که بتوانند نسبت به ESD نیز پایدار کند. پیر گیبوت و همکارانش [۱۷] با استفاده از افزودنی نانو فیبرهای بلند زنجیر پلی‌آنیلین (PAni-LF) مخلوط شده با فرمولاسیون نانوترمیت Al/WO₃ از طریق پوشش‌دهی پوسته- هسته^۴ باعث افزایش آستانه ESD از ۰/۱۴ به ۱۲۰ میلی ژول شدند.

پلیمرهای هادی به دلیل هدایت الکتریکی مناسب می‌توانند به‌عنوان افزودنی پخش‌کننده بارالکتریکی برای این منظور مورد استفاده قرار گیرند. اکثر این پلیمرها در حلال‌های مختلف نامحلول بوده و نقطه ذوب ندارند. پلیمرها به علت داشتن پیوندهای ساده و دوگانه، امکان رسانا شدنشان وجود دارد و اساس آن انتقال الکترون یا بار مثبت در یون پلیمر است. از جمله پلیمرهای هادی کاربردی پلی استیلن، پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و پلی‌فنیل وینیل می‌باشند [۲۳].

پلی‌آنیلین یکی از قدیمی‌ترین پلیمرهای رسانای مصنوعی است که هدایت الکتریکی بالای آن توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. اصولاً پلی‌آنیلین به‌عنوان یک ردوکس پلیمر شناخته می‌شود و به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی در محیط اسیدی تهیه می‌شود که انتخاب روش به نوع کاربرد آن بستگی دارد. پلی‌آنیلین دارای پایداری بیشتری نسبت به دیگر پلیمرهای رساناست. این پلیمر در برخی از حلال‌ها به جز آب، به‌صورت جزئی حل می‌شود [۲۴].

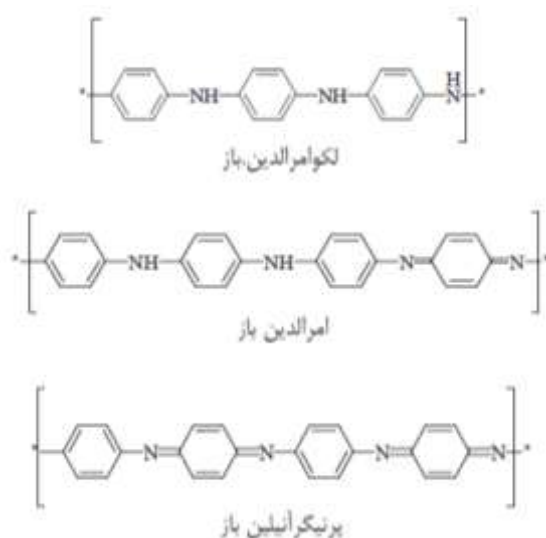
^۱ Polyvinylpyrrolidone

^۲ Polyvinyl butyral

^۳ Ethyl cellulose

^۴ Core_shell

پلی آنیلین در حالت‌های متفاوت اکسایشی دارای ویژگی‌ها و رسانایی‌های الکتریکی متفاوت و رنگ‌های متفاوت است. شکل امرالدین باز، فرم رسانای پلی آنیلین است و پرنیگر آنیلین باز و لکو امرالدین باز، نارسا هستند. این سه فرم پلی آنیلین در اثر واکنش اکسایش و کاهش به همدیگر قابل تبدیل هستند. شکل ۱ فرم‌های مختلف پلی آنیلین را نشان می‌دهد [۲۵-۲۷]. پلی آنیلین کاربردهای فراوانی در زمینه پوشش‌های ضدالکتریسیته ساکن، ضد خوردگی، حسگرها و سیستم‌های دارورسانی دارد [۲۸]. بر این اساس در مقاله حاضر از فرم امرالدین پلی آنیلین برای کاهش تولید و تجمع بار ساکن در مواد منفجره HMX، PETN با روش مخلوط فیزیکی، دوغابی، آبی- تبخیری و تبخیر حلال استفاده شد و نمونه‌های مناسب از نظر میزان تولید و تجمع بار ساکن با ریزش از چیدمان سطح شیب‌دار تحت بررسی قرار گرفته است.



شکل ۱. ساختار فرم‌های مختلف پلی آنیلین

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

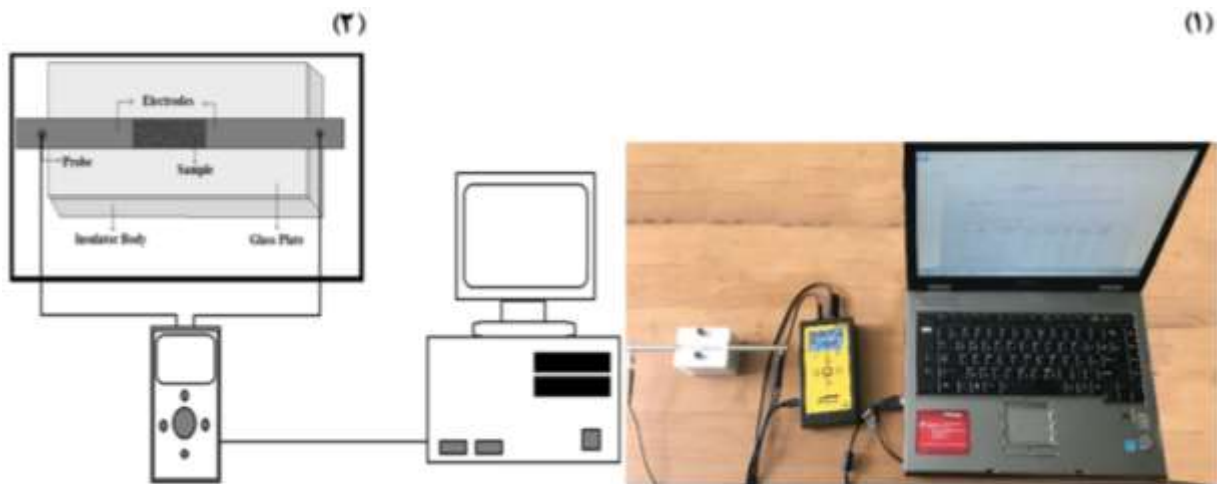
مواد منفجره HMX، PETN و بیژواکس تهیه شده از صنعت دفاعی ایران، حلال DMSO، آنیلین، اسیدکلریدریک، پتاسیم هیدروژن دی‌یدات و ۱-۲-دی‌کلرواتان ساخت شرکت مرک آلمان، سدیم هیپوکلریت ساخت شرکت Chem-lab بلژیک، کلروسولفونیک اسید ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۷٪، استون و متانول ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹/۹٪ و آب مقطر.

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

دستگاه اندازه گیری مقاومت ویژه (سطحی- حجمی)^۱ مدل ۱۰۰-۱۰ SRM AUTORANGING ساخت کشور آلمان، دستگاه اندازه گیری دما- رطوبت سنج مدل LM-۸۱ HT ساخت شرکت لوترون تایوان، شارژمتر ۶ کاناله، سل اندازه گیری مقاومت ویژه حجمی و دستگاه سطح شیب دار با خوراک دهنده لرزشی که توسط تیم تحقیقاتی حاضر و به همین منظور ساخته شده است.

۲-۳- اندازه گیری مقاومت ویژه حجمی پودرها

برای اندازه گیری مقاومت ویژه حجمی از دستگاه مقاومت سنج و سل اندازه گیری استفاده شد. این سل شامل پایه پلیمری عایق برای عدم انتقال بار تجمع یافته بر روی پودر، دو الکتروود فلزی متحرک رسانا با حفره هایی جهت قرارگیری پروب برای انتقال بار از پودر به دستگاه مقاومت سنج و صفحه شیشه ای جهت مشاهده نمودن و ثابت نگه داشتن پودر در محل قرارگیری نمونه است. نمونه ی مورد نظر در محل مشخص شده طبق شکل ۲ قرار گرفته و توسط دو الکتروود از دو طرف فشرده می شود تا هوای باقی مانده بین ذرات پودر که خود به نوعی عایق الکتریکی است، خارج شود. سپس دستگاه روشن و میزان مقاومت پودر سنجیده می شود [۳۱،۳۲].



شکل ۱. سل اندازه گیری مقاومت حجمی پودرها. (۱) تصویر واقعی و (۲) تصویر شماتیک

۲-۴- سنتز پلی آنیلین

برای سنتز پلی آنیلین، ابتدا یک میلی لیتر آنیلین با ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک یک مولار مخلوط و به مدت ۲۰ دقیقه به صورت مکانیکی هم زده شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی پتاسیم هیدروژن دی یدات (۰/۸۶۴ گرم) به مخلوط اضافه شد و بعد از ۵ دقیقه هم زدن، ۵ میلی لیتر سدیم هیپوکلریت ۴-۴/۵ درصد به صورت قطره قطره به آن اضافه گردید. شکل ۳، تغییر رنگ طی مراحل سنتز پلیمر پلی آنیلین را نشان می دهد. محلول حاصله به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق نگه داشته شد که در نهایت یک

^۱ ESD Surface Resistance Checker

محلول سبزرنگ تیره به دست آمد. بعد از سپری شدن زمان ۷۲ ساعت، رسوبات تولیدشده سانتریفیوژ شده و با اسید کلریدریک یک مولار، متانول و آب مقطر شستشو داده شد. محصول به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای 60°C قرار گرفت. در نهایت پودر پلی‌آنیلین سبز تیره حاصل می‌شود. شکل ۴ پودر سبزرنگ پلی‌آنیلین به دست آمده بعد از خشک شدن را نشان می‌دهد [۱۷].



شکل ۲. تغییر رنگ طی سنتز پلیمر پلی‌آنیلین



شکل ۳. پودر سبزرنگ پلی‌آنیلین

۲-۴-۱- استفاده از پلی‌آنیلین بر روی مواد منفجره به روش مخلوط فیزیکی خشک

در این تحقیق طبق مقادیر مشخص شده در جدول ۱، ماده منفجره و پلی‌آنیلین وزن شده و به صورت فیزیکی با هم مخلوط شدند.

جدول ۱. ترکیب مواد منفجره با پلی‌آنیلین به روش مخلوط فیزیکی خشک

ترکیبات wt%			درصد افزودنی‌ها
HMX	PETN	پلی‌آنیلین	
۸۹	-	۴	۱۱
۹۰	-	۵	۱۰
۹۱	-	۶	۹
۹۲	-	۷	۸
۹۹	-	۸/۵	۱
-	۸۹	۴	۱۱
-	۹۰	۵	۱۰
-	۹۱	۶	۹
-	۹۲	۷	۸
-	۹۹	۸/۵	۱

۲-۴-۲- استفاده از پلی آنیلین بر روی مواد منفجره به روش آبی- تبخیری

در این مرحله ابتدا در یک بشر ۲۵ میلی لیتری مقادیر معینی از پلی آنیلین (مطابق جدول ۲) در حداقل آب پخش و به مدت ۱ ساعت همزده شد. سپس در یک بشر ۵۰ میلی لیتری مقادیر معینی از ماده منفجره با حداقل آب مقطر مخلوط شده و توسط همزن مغناطیسی به خوبی همزده شد. در ادامه، بشر حاوی مخلوط پلی آنیلین به بشر حاوی ماده منفجره اضافه شده و به مدت نیم ساعت همزده شد تا مخلوط یکنواختی به دست آید. در نهایت بشر حاوی مخلوط پلی آنیلین و ماده منفجره در داخل آون با دمای ۶۰°C قرار داده شد تا خشک شود.

جدول ۲. ترکیب مواد منفجره با پلی آنیلین به روش آبی-تبخیری

توضیحات	ترکیبات wt. %			درصد افزودنی ها
	HMX	PETN	پلی آنیلین	
-	۹۸	۰	۲	۲
-	۹۷	۰	۳	۳
-	۹۵	۰	۵	۵
دما و دور هم زن بالا	۹۵	۰	۵	۵
-	۰	۹۸	۲	۲
-	۰	۹۷	۳	۳
-	۰	۹۵	۵	۵
دما و دور هم زن بالا	۰	۹۵	۵	۵

۲-۴-۳- استفاده از پلی آنیلین در مواد منفجره به روش دوغابی

ابتدا ۹۷ درصد وزنی از ماده منفجره با آب مقطر مخلوط و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا به خوبی همزده شود؛ سپس ۳ درصد وزنی پلی آنیلین به مخلوط آبی ماده منفجره اضافه گردید و به مدت نیم ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. در نهایت محصول به دست آمده از کاغذ صافی عبور داده شد و در آون تحت دمای ۷۰°C خشک گردید.

۲-۴-۴- استفاده از پلی آنیلین و بیژوکس بر روی مواد منفجره به روش دوغابی

مقدار ۹۲ درصد وزنی از ماده منفجره (جدول ۴) با آب مقطر مخلوط و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا به خوبی همزده شود، سپس دما تا ۹۰°C بالا برده شد و ۴ درصد وزنی بیژوکس به آن اضافه گردید تا ذوب شود و در مخلوط ماده منفجره پخش گردد. در ادامه ۴ درصد وزنی پلی آنیلین به مخلوط ماده منفجره و بیژوکس افزوده و به مدت نیم ساعت همزده شد. در نهایت دما را کاهش داده و محصول به دست آمده از کاغذ صافی عبور داده شد و در آون تحت دمای ۶۰°C خشک گردید.

۲-۴-۵- استفاده از پلی آنیلین بر روی مواد منفجره به روش تبخیر حلال

همان طور که ذکر شد، ابتدا ۵ درصد وزنی از ماده منفجره با آب مقطر مخلوط و روی همزن مغناطیسی گذاشته شد تا به خوبی همزده شود سپس ۵ درصد وزنی پلی آنیلین به منظور پخش بهتر در حداقل مقدار حلال DMSO حل شده و به مخلوط آبی ماده

منفجره اضافه گردید و به مدت نیم ساعت توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در انتها بشر حاوی مخلوط پلی‌آنیلین و ماده منفجره در داخل آون با دمای 60°C قرار داده شد تا خشک شود.

۲-۵- سنتز پلی‌آنیلین اصلاح‌شده

برای بهبود حلالیت و پخش شدن پلی‌آنیلین، از روش اصلاح شیمیایی پلی‌آنیلین با کلروسولفونیک اسید استفاده شد. برای سنتز پلی‌آنیلین اصلاح‌شده مقدار ۲ گرم از پودر امرالدین در ۵۰ میلی‌لیتر از ۱-۲-دی کلرواتان پراکنده و تا دمای 80°C گرم شد. مقدار ۵ گرم از کلروسولفونیک اسید با ۴ میلی‌لیتر از ۱-۲-دی کلرومتان رقیق و در مدت ۳۰ دقیقه به آرامی به محلول امرالدین پراکنده شده در ۱-۲-دی کلرومتان افزوده شد. در تمام این مدت این محلول با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از این مرحله، محلول مذکور به مدت ۵ ساعت باقی ماند. در این مدت یک رسوب چسبناک سبز تیره تشکیل و پس از گذراندن زمان لازم با فیلتر جدا شد و در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به حالت معلق درآمد. سپس به مدت ۴ ساعت در حمام 100°C گرم‌ا داده شد. پس از این مرحله رسوب سبز تیره با صاف کردن از محلول جدا و برای چند مرتبه با استون شستشو داده شد [۲۹،۳۰]. سپس رسوب به‌دست‌آمده در دمای 60°C در آون خلأ خشک شد.

۲-۵-۱- استفاده از پلی‌آنیلین اصلاح‌شده بر روی مواد منفجره به روش آبی - تبخیری

مطابق روش آبی تبخیری ابتدا طبق جدول ۳ مقدار مشخص از ماده منفجره با آب مقطر مخلوط گردید و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس مقدار پلی‌آنیلین اصلاح‌شده (مطابق جدول ۳) به مخلوط ماده منفجره اضافه و به مدت نیم ساعت هم‌زده شد تا به‌خوبی پخش شود. نهایتاً مخلوط به‌دست‌آمده در دمای 60°C خشک گردید.

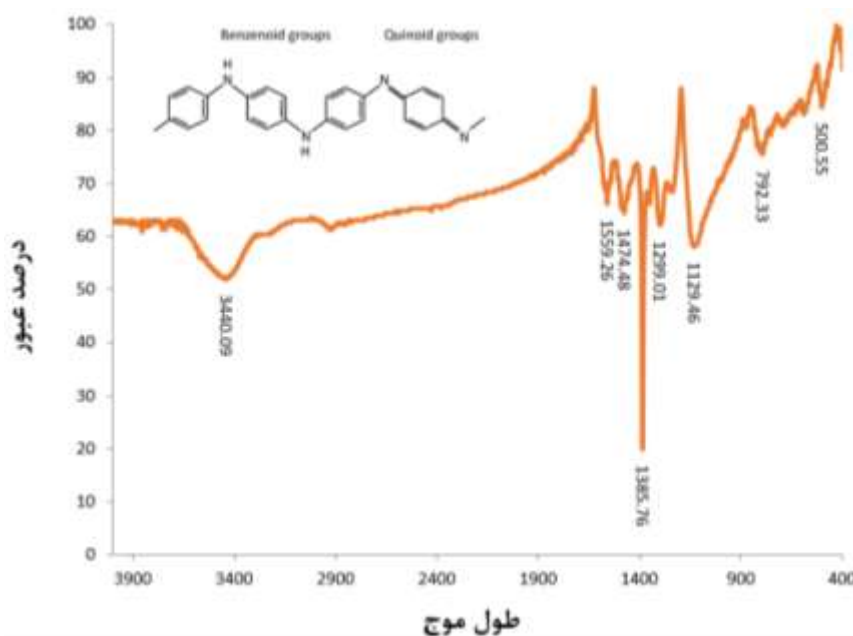
جدول ۳. ترکیب مواد منفجره با پلی‌آنیلین اصلاح‌شده به روش آبی-تبخیری

ترکیبات wt%			درصد افزودنی‌ها
HMX	PETN	پلی‌آنیلین اصلاح‌شده	
۹۱	۰	۹	۹
۹۳	۰	۷	۷
۹۵	۰	۵	۵
۹۷	۰	۳	۳
۰	۹۱	۹	۹
۰	۹۳	۷	۷
۰	۹۵	۵	۵
۰	۹۷	۳	۳

۳- بحث و نتایج

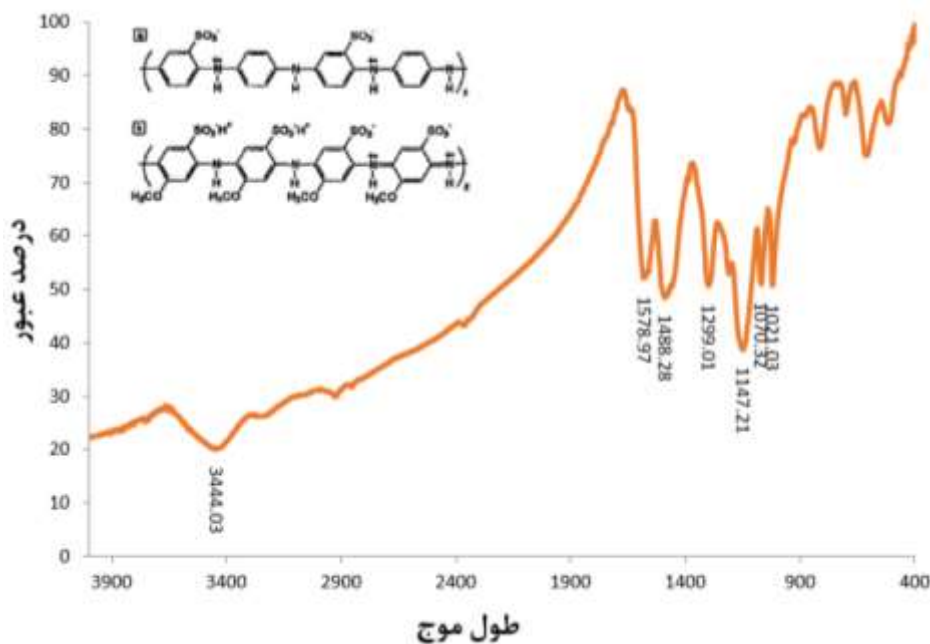
۳-۱- بررسی طیف مادون قرمز (FT-IR) پلیمر آنیلین و پلیمر آنیلین اصلاح شده با کلرو سولفونیک اسید

طیف FT-IR مربوط به پلیمر پلی آنیلین در شکل ۵ نشان داده شده است. جذب مشخصه پیوند C=C را می توان در cm^{-1} ۱۴۷۵/۴۷ مشاهده کرد. جذب های متوسط یا قوی در ناحیه cm^{-1} ۱۴۵۰-۱۶۵۰ اغلب نمایانگر یک حلقه آروماتیکی است، در نتیجه با توجه به جذبی که cm^{-1} ۱۴۷۵/۴۷ نمایان شده است بیانگر وجود حلقه آروماتیکی است و از طرفی اثبات این ادعا با وجود پیک های ضعیف در سمت چپ جذب مربوط به پیوند C=C تأیید می شود. جذب مشخصه پیوند N-H را می توان در cm^{-1} ۳۴۴۰/۰۹ مشاهده کرد. پیک های جذبی cm^{-1} ۱۲۹۹/۰۱ و cm^{-1} ۱۱۲۹/۴۶، مربوط به پیوندهای C-N و پیک جذبی cm^{-1} ۱۵۵۹/۲۶ مربوط به ارتعاش کششی C=N است. پیک های جذبی مشاهده شده نشان از سنتز پلیمر پلی آنیلین دارد.



شکل ۴. طیف FT-IR پلیمر پلی آنیلین سنتز شده

طیف FT-IR مربوط به پلیمر پلی آنیلین اصلاح شده با کلروسولفونیک اسید در شکل ۶ نشان داده شده است. جذب مشخصه پیوند کششی نامتقارن S=O را می توان در cm^{-1} ۱۲۹۹ و مشخصه پیوند کششی متقارن cm^{-1} ۱۱۴۷ را مشاهده کرد. وجود جذب مشخصه O-H در cm^{-1} ۳۴۴۴ نشان دهنده وجود عامل سولفونیک اسید بر روی پلی آنیلین است.



شکل ۵. طیف FT-IR پلیمر پلی آنیلین اصلاح شده

۳-۲- مقاومت حجمی نمونه‌های بررسی شده

مقاومت حجمی پلی آنیلین سنتز شده توسط مقاومت سنج حجمی $(\Omega.m)$ 10^3 و برای پلی آنیلین اصلاح شده $(\Omega.m)$ 10^4 اندازه‌گیری شد. نتایج اولیه اندازه‌گیری مقاومت حجمی برای نمونه‌های ماده منفجره و پلیمر پلی آنیلین نشان داد مقاومت نمونه‌ها $(\Omega.m)$ 10^{10} است و شاید به ظاهر تغییر کمی صورت گرفته باشد اما این در حالی است که مقاومت حجمی ماده منفجره خالص بیش از $(\Omega.m)$ 10^{12} است و این مسئله نشان می‌دهد که قطعاً کاهش بسزایی در مقاومت ماده منفجره شکل گرفته است. عامل مهم و قابل توجه در عدم مشاهده‌ی کاهش زیاد مقاومت حجمی مواد منفجره در مخلوط با پلی آنیلین که دارای رسانایی بسیار بالاست می‌تواند ناشی از طرز قرارگیری ذرات پلی آنیلین در کنار ماده منفجره باشد، زیرا ناهمگنی پلی آنیلین در پودر منفجره در سل اندازه‌گیری می‌تواند سبب بروز خطا در اندازه‌گیری مقاومت حجمی شود؛ بدین صورت که ممکن است ذرات پلی آنیلین در محل قرارگیری نمونه در سل در یک مکان دارای تجمع کم و در مکان دیگر دارای تجمع بیشتر باشد در نتیجه احتمال اتصال الکتریکی بین ذرات رسانای پلیمر برای انتقال الکترون با یکدیگر قطع خواهد شد. این موضوع دلیلی برای انجام آزمون ریزش از سطح شیب‌دار شد تا مورد بررسی قرار بگیرد که این خطا چقدر با احتمالات در نظر گرفته شده همخوانی دارد. برای همگن‌تر شدن مخلوط از موادی چون پلی‌وینیل‌پیرولیدون و بی‌زواکس به‌عنوان بستری برای نشان دادن پلی آنیلین بر روی ماده منفجره جهت ارتباط بهتر با ماده منفجره استفاده شد؛ اما نتایج حاصل تغییر چندانی را در مقاومت حجمی در پی نداشت و کمک زیادی به همگن شدن ترکیب نکرد و نتیجه مقاومت حجمی همچنان $(\Omega.m)$ 10^{10} بود. از میان تمامی مواد استفاده شده، نمونه‌هایی که به روش دوغابی در مخلوط با ۵ درصد وزنی پلی آنیلین تهیه شدند به علت داشتن روش ایمن‌تر و هزینه مواد اولیه کم‌تر، برای

بررسی‌های بیش‌تر، تحت ریزش از چیدمان سطح شیب‌دار انتخاب شدند. به همین منظور این نمونه‌ها در مقدار ۱۰ گرمی تهیه و مورد آزمون قرار گرفتند (جدل ۴).

جدول ۴. نمونه‌های مورد بررسی در آزمون ریزش از دستگاه ساخته شده سطح شیب‌دار

مقاومت حجمی (Ωm)	ترکیبات wt%			نمونه
	HMX	PETN	پلی‌آنیلین	
$>10^{12}$	-	۱۰۰	-	P1
10^{10}	-	۹۵	۵	P2
$>10^{12}$	۱۰۰	-	-	H1
10^{10}	۹۵	-	۵	H2

۳-۲- ریزش از دستگاه ساخته شده سطح شیب‌دار و اندازه‌گیری بار ساکن با استفاده از شارژمتر

برای اندازه‌گیری میزان تجمع بار ساکن یک ست‌آپ استاندارد پیشنهاد شده در مراجع برای این منظور [۱۵،۱۸،۳۱،۳۲] شامل سطح شیب‌دار با خوراک دهنده لرزشی مطابق شکل ۷ ساخته و استفاده شد. نمونه‌های پودری با ریزش از دستگاه ساخته شده سطح شیب‌دار در داخل ظرف فارادی، جمع شده و مقدار بار ساکن تجمع یافته بر روی نمونه، با رابطه ۳ محاسبه می‌شود. در این تحقیق از دستگاه ساخته شده سطح شیب‌دار با خوراک دهنده لرزشی مطابق شکل ۷ استفاده شد. نمونه‌های پودری با ریزش از دستگاه ساخته شده سطح شیب‌دار در داخل ظرف فارادی، جمع شده و مقدار بار ساکن تجمع یافته بر روی نمونه، با رابطه ۳ محاسبه می‌شود.

Q بار ویژه‌ی نمونه بر حسب $g^{-1} \cdot nC$ ، V ولتاژ اندازه‌گیری شده توسط شارژمتر بر حسب v، C

$$Q = \frac{CV}{m} \quad (3)$$

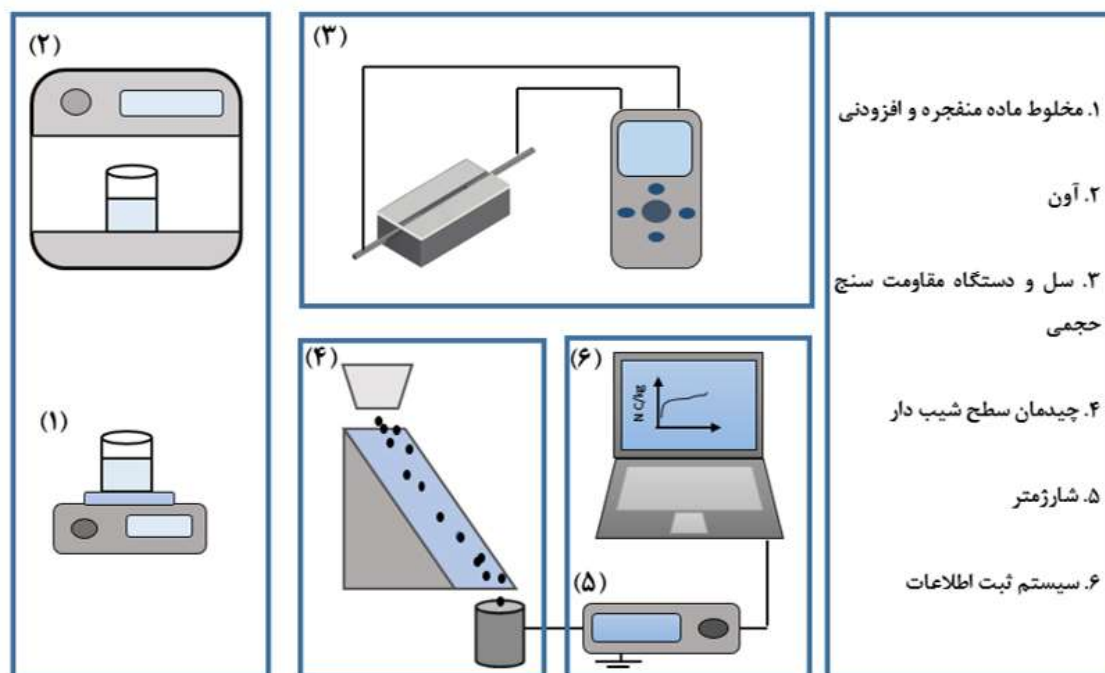
ظرفیت خازن بکار رفته در شارژمتر بر حسب nF و m جرم نمونه بر حسب g

خازن استفاده‌شده در شارژمتر ساخته شده، ظرفیتی معادل ۱۰۴ nF دارد. همچنین برای محاسبه‌ی انرژی ناشی از تجمع بار ساکن، رابطه‌ی ۴ بکار می‌رود.

E انرژی حاصل از تجمع بار بر حسب mJ، C ظرفیت خازنی بر حسب nF و V ولتاژ اندازه‌گیری

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (4)$$

شده بر حسب v



شکل ۶ مراحل کلی آماده سازی نمونه و ریزش از چیدمان سطح شیب دار

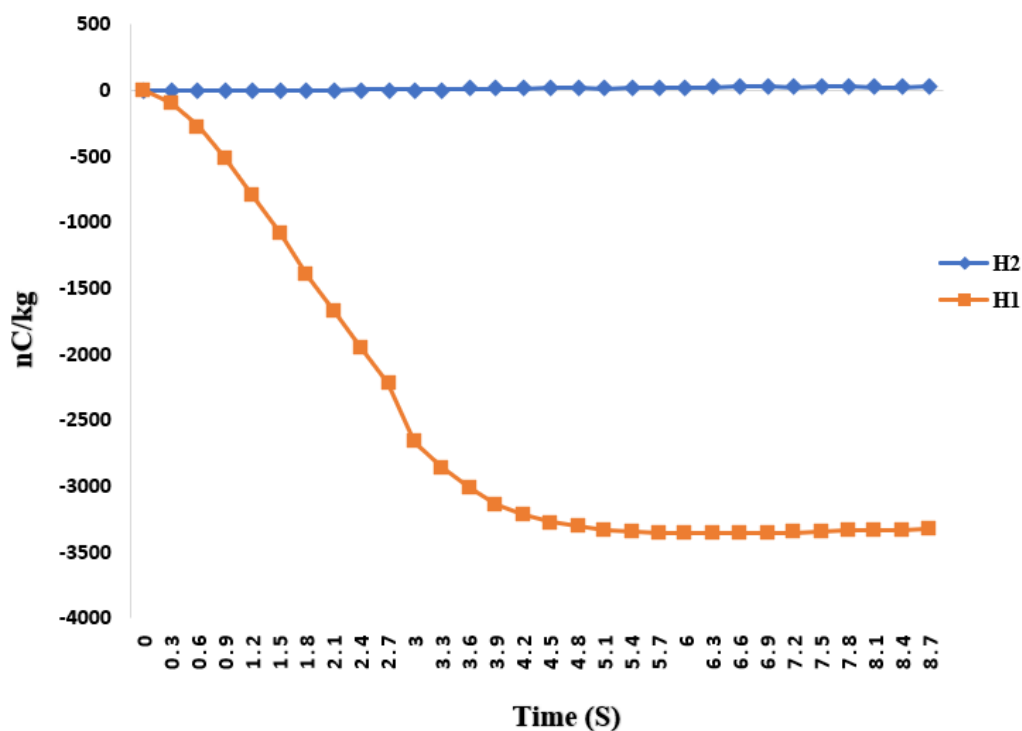
۳-۳- بررسی میزان تولید و تجمع بار ساکن در مواد منفجره PETN و HMX خالص و حاوی افزودنی

برای مقایسه میزان تجمع بار ساکن در ماده منفجره خالص و حاوی افزودنی، ابتدا چیدمان سطح شیب دار و شارژمتر به ارت وصل شد تا از هرگونه بار تخلیه شود. در مرحله بعد مواد منفجره خالص از سطح شیب دار ریزش داده شد. میزان بیشینه بار ساکن تجمع یافته بر روی ماده منفجره PETN خالص، بعد از ریزش از سطح شیب دار تقریباً برابر با $5400 \text{ nC} \cdot \text{kg}^{-1}$ و در ماده منفجره HMX، $3000 \text{ nC} \cdot \text{kg}^{-1}$ اندازه گیری شد. علت منفی بودن بار الکتریکی، انتقال الکترون از سطح شیب دار (جنس استیل) به ماده منفجره (آلی) می باشد.

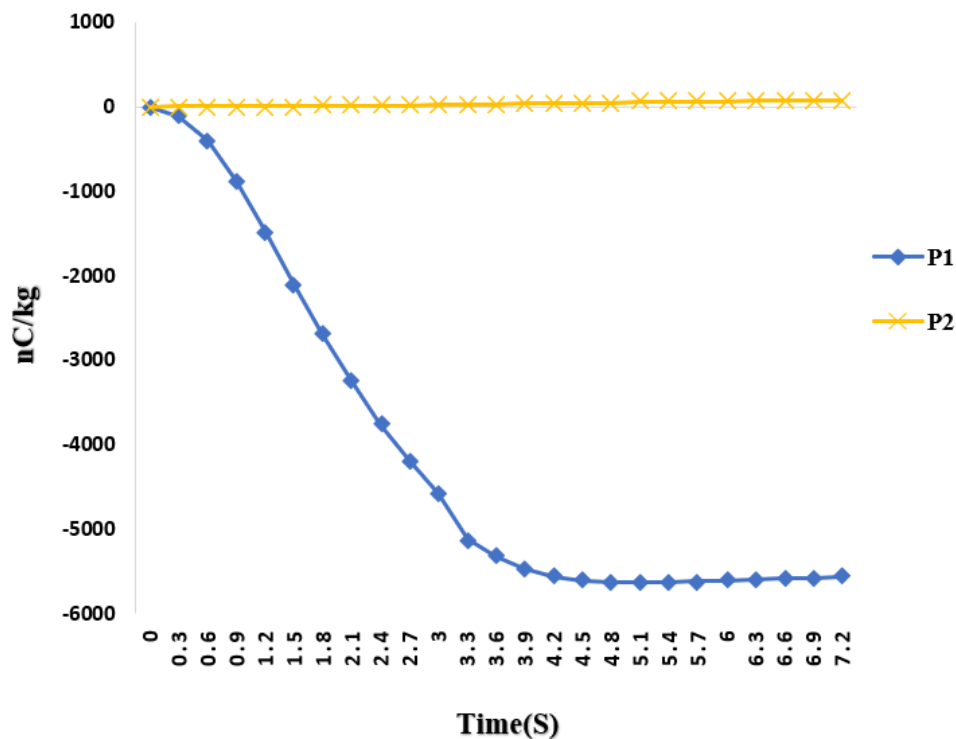
در ادامه ماده منفجره حاوی ۵ درصد وزنی پلی آنیلین در ماده منفجره HMX (شکل ۸) و ماده منفجره PETN (شکل ۹) مورد ریزش و بررسی قرار گرفتند. میزان بار ساکن ایجاد شده در نمونه HMX و PETN حاوی ۵ درصد پلی آنیلین، توسط شارژمتر برابر صفر اندازه گیری شد. میزان کاهش تولید و تجمع بار ساکن در نمونه حاوی افزودنی نسبت به ماده منفجره خالص ۱۰۰ درصد است. همان طور که احتمال آن می رفت، کاهش درخور توجهی در نمونه حاوی پلی آنیلین مشاهده شد که دلیل آن می تواند خاصیت رسانندگی پلیمر پلی آنیلین باشد که توانسته است با ایجاد ارتباط الکتریکی بین ذرات پلیمر در هنگام ریزش از سطح شیب دار، بار تجمع یافته را از ذرات ماده منفجره دریافت و پخش کند، به گونه ای که تجمع بار ساکن در نمونه حاوی این افزودنی برابر با صفر شد. نتایج آزمون ریزش در جدول ۵ نشان داده شده است. مقایسه میزان بار تجمع یافته در ماده منفجره خالص و

حاوی افزودنی در شکل ۸ و ۹ همچنین مقایسه ستونی نمونه خالص HMX, PETN و نمونه‌های H2, P2 در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

نتایج داده‌های این پژوهش با پژوهش قبلی مشابه [۳۱،۳۲] همین مکانیزم افزایش رسانندگی را تایید می‌کند، با این تفاوت که در کارهای قبلی بجای استفاده از پلیمرهای از پلیمرهای از پلیمری به نام پلی وینیل پیرولیدون (PVP) استفاده شده است. PVP دارای رسانش بسیار کمی برای انتقال و پخش بار ساکن است از طرف دیگر یک پلیمر به شدت آبرگیر است و در اثر جذب رطوبت محیط منجر به افزایش رسانندگی ترکیب می‌گردد. ولی رطوبت در بعضی موارد کارایی نهایی ترکیب تضعیف می‌کند.



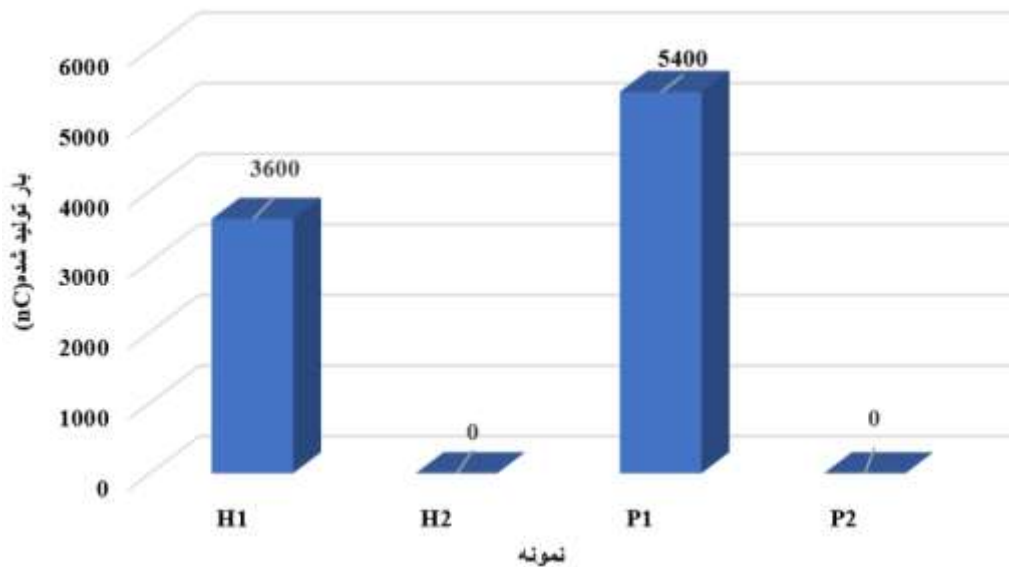
شکل ۵. بار تجمع یافته در نمونه H2 حاوی ۵ درصد وزنی پلی‌آنیلین نسبت به HMX خالص به روش دوغابی



شکل ۷. بار تجمع یافته در نمونه P2 حاوی ۵ درصد وزنی پلی آنیلین نسبت به PETN خالص به روش دوغابی

جدول ۵. نتایج آزمون ریزش از دستگاه ساخته شده سطح شیب‌دار

انرژی (mJ)	درصد کاهش تجمع بار	شرایط		درصد خطای استاندارد نسبی (rsd)	بار ایجادشده (nc/kg)	مقاومت حجمی (Ω m)	درصد افزودنی (w/.)	ترکیب
		دما ($^{\circ}$ C)	رطوبت نسبی (RH/.)					
۰/۰۴۵	-	۲۶-۳۰	۲۶-۳۰	۰/۳۸۹	-۳۶۰۰	$>10^{12}$	-	H _۱
۰	۱۰۰	۲۶-۳۰	۲۶-۳۰	۸/۶	۰	10^{10}	۵	H _۲
۰/۱۴۵۸	-	۲۶-۳۰	۲۶-۳۰	۰/۴۵	-۵۴۰۰	$>10^{12}$	-	P _۱
۰	۱۰۰	۲۶-۳۰	۲۶-۳۰	۸/۵	۰	10^{10}	۵	P _۲



شکل ۸. مقایسه ستونی میزان بار تولید شده نمونه‌های خالص HMX, PETN و نمونه‌های H2, P2

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق پلیمر رسانا پلی‌آنیلین برای کاهش ایجاد و تجمع بار ساکن در مواد منفجره پودری HMX و PETN که دارای مقاومت ویژه حجمی بالایی هستند مورد بررسی قرار گرفت. از میان تمامی مواد استفاده شده، نمونه‌هایی که به روش دوغابی در مخلوط با ۵ درصد وزنی پلی‌آنیلین تهیه شدند به علت داشتن روش ایمن‌تر و هزینه مواد اولیه کم‌تر، برای بررسی‌های بیشتر، تحت ریزش از چیدمان سطح شیب‌دار قرار گرفتند. میزان بار ساکن ایجادشده در نمونه HMX و PETN حاوی ۵ درصد پلی‌آنیلین، توسط شارژمتر نزدیک صفر اندازه‌گیری شد. بنابراین میزان کاهش تولید و تجمع بار ساکن در نمونه حاوی افزودنی نسبت به ماده منفجره خالص برای HMX از ۳۶۰۰- به ۰ و برای PETN از ۵۴۰۰- به ۰ نانوکولن بر کیلوگرم کاهش یافت. برای هر دو ماده منفجره تجمع بار ساکن حدود ۱۰۰ درصد کاهش یافته است. این کاهش قابل ملاحظه ناشی از خاصیت رسانندگی پلیمر پلی‌آنیلین می‌باشد که توانسته است با ایجاد ارتباط الکتریکی بین ذرات پلیمر در هنگام ریزش از سطح شیب‌دار، بار تجمع یافته را از ذرات ماده منفجره انتقال و پخش کند، به‌گونه‌ای که تجمع بار ساکن در نمونه حاوی این افزودنی برابر با صفر گردید. به‌عنوان نتیجه نهایی؛ با افزودن پلیمر پلی‌آنیلین به مواد منفجره پودری مانند HMX و PETN، که روش تولید صنعتی آنها دوغابی است، ایمنی آنها در شاخص تخلیه بار ساکن تضمین می‌گردد.

۵-مراجع

- [1] M. Senobar Mansoor abad. MSc .Thesis, Malek Ashtar University of Technology (1396).
- [2] J. Padfield, M. D. Ferran and A. L. Llnmei, Energy Mater, **32** (2014) 106.
- [3] E. Collins, M. Pantoya, A. Neuber and M. Daniels, Propul Power, **30** (2014).
- [4] A. Bach, J. Energ. Mater, **33** (2015) 260.

- [5] P.E.Secker and J.N.Chubb, *Electrostatics*, **16** (1984) 1.
- [6] W. R. Harper, original edition, Oxford University Press, **161**(1967) 369.
- [7] M.B. Talawar, A.P. Agrawal, M. Anniyappan, D.S. Wani, M.K. Bansode and G.M. Gore, *Hazard Mater*, **137** (2006) 1074.
- [8] D. Stranneby, *Hazard Mater*, **4** (2013)10.
- [9] Sh. zafar and B. Bhavan, Bureau of Indian Standards, Electrical Installations Sectional Committee, (1990)732.
- [10] J.F. Hughes, A. W. Bright, *IEEE Transactions on Industry Applications*, **15** (1979) 100.
- [11] J.Cross, CRC Press; 1st Edition, **38** (1987)424.
- [12] C. B. Storm, J. R. Stine and J. F. Kramer, *ACS Appl. Energy Mater*, (1990) 605.
- [13] H.Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, Ch. K. Chiang and A. J. Heeger, *JCS Chem Comm*, **16** (1977) 578.
- [14] Th. H. Pratt, *AIChE*, **200** (2010).
- [15] Ch. Wei. An, Fe. Sh. Li, Xi.La. Song and Yi. Wang, *Propellants Explos. Pyrotech*, **34** (2009)400.
- [16] Li. Zhimin and Z.Zhou, *Mater. Lett*, **123** (2014) 79.
- [17] P. Gibot, A. Bach, L. Vidal, F. Schnell, R. Gadiou and D. Spitzer, *Energy Mater*, **22** (2016).
- [18] Z. Mingrui, Z.Li, Z.Zhou, T.Zhang, B. Wu, L. Yang and J. Zhang, *Propellants Explos. Pyrotech*, **38** (2013) 569.
- [19] F. Pessina, F. Schnell and D.Spitzer, *Chem. Eng. J*, **291** (2016) 12.
- [20] E. S. Collins, B. R. Skelton. M. L. Pantoya. F. Irin, M. J. Green and M.A. Daniels, *Combust Flame*, **162** (2015) 1417.
- [21] P. W. Linder, *Phys Chem Solids*, **57** (1961) 1024.
- [22] J. A. Puszynski, N. Mehta, K. D. Oyler, G. Cheng, A. Shah, K.Yee and M. Bichay, *Energy Mater*, (2016) 233.
- [23] S. M. J. Hosseini. MSc .Thesis, Malek Ashtar University of Technology (1396).
- [24] M. Shafiei, B. Sohrabi, A. Mollahosseini, *JACR*, **1** (1393) 35.
- [25] E. Nazarzadeh Zareh, *JACR*, **13** (1389) 83.
- [26] K. M. Molapo, P. M. Ndongili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker and E. I. Iwuoha, *Electrochem. Sci.*, **7** (2012) 11859.
- [27] H. Isazadeh, A. Zoheiri, *Photopolym Sci Technol*, **4** (1384) 204.
- [28] M. Shabani Nooshabadi, F. Karimiyan Taheri, *J. Appl. Chem*, **4** (2016) 9.
- [29] W. W. Focke, G. E. Wnek, *Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, **256** (1988) 343.
- [30] S. Ito, K. Murata, S. Teshima, R. Aizawa, Y. Asako, K. Takahashi and B. M. Hoffman, *Synth Met*, **96** (1998) 161.
- [31] M. Goudarzi, M. Mahyari, M. Fathollahi, S, G, Hosseini, *J Electrostat*, **108** (2020) 103.
- [32] H. Lotfzadeh, F. Hemmati, M. Fathollahi, *J Electrostat*, **108** (2020) 103.