



مطالعه رفتار حرارتی اپوکسی پلی گلیسیدیل نیترات (e-PGN) به روش آنالیز حرارتی TGA

مسعود محمدی والا^۱، یدالله بیات^{۲*} و محمد بیات^۳

^۱قزوین، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، دانشکده علوم

^۲تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده علوم

*E-mail: y_bayat@mut.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، رفتار پایداری حرارتی و سینتیکی تخریب اپوکسی پلی گلیسیدیل نیترات (PGN) با استفاده از روش آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA غیر هم دما، در سرعت های حرارت دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه مورد مطالعه قرار گرفته است. سپس پارامتر سینتیکی انرژی فعال سازی Ea مرحله اول تخریب، با استفاده از روش های مستقل از مدل کسینجر-آکاهیرا-سونوس (KAS)، فلین-وال-اوزوا (FWO)، تانگ (Tang) و استارینک (Strink) محاسبه و با یکدیگر مقایسه گردید. در انتها، طول عمر تخریب ۵ درصد وزنی از e-PGN با روش ویازکووین، در چهار دما، بدون نیاز به پارامترهای سینتیکی ضریب آرنیوس و مدل تخریب واکنش، پیش بینی شد. **کلید واژگان:** اپوکسی پلی گلیسیدیل نیترات، تجزیه گرما وزنی، سینتیک تخریب حرارتی، طول عمر

۱- مقدمه

بایندره های پر انرژی به عنوان محمل اجزاء پیشران، کاربرد گسترده ای در صنایع نظامی دارند. این بایندرها حاوی گروه های فعالی مانند نیترو، نیتراتو و آزیدو و غیره بوده که با آزاد کردن انرژی بالا در هنگام احتراق، موجب افزایش عملکرد پیشرانه های کامپوزیت جامد می گردند. در دهه های اخیر توسعه بایندره های پرانرژی به عنوان یک موضوع تحقیقاتی نوین مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. در میان بایندره های پرانرژی، PGN پرانرژی ترین بایندری است که مورد استفاده قرار می گیرد^۱. با گذشت زمان، خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مواد پرانرژی تغییر می کند و اصطلاحاً دچار کهولت می گردند. از این رو مطالعه سینتیکی تخریب حرارتی آن ها با گذشت زمان و کهولت، در دماهای مختلف، جهت تخمین سریع طول عمر ایمن نگهداری و ارزیابی ویژگی های ایمنی این مواد بسیار ارزشمند است. در این راستا روش ها و تکنیک های مختلفی جهت تعیین طول عمر مواد پرانرژی استفاده شده است. آنالیز حرارتی یکی از روش های رایج و کاربردی جهت تعیین طول عمر این مواد می باشد^۲.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه و تجهیزات

آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز مشتق وزن سنجی حرارتی (DTG) با استفاده از دستگاه Linseis TGA 1000، تحت اتمسفر نیتروژن با برنامه دمایی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد. محدوده دمایی آنالیز حرارتی، دمای محیط تا دمای ۴۳۰ درجه سانتی گراد می باشد.

۲-۲- روش تعیین انرژی فعال سازی و طول عمر

جهت تعیین انرژی فعال سازی می توان از روش های آنالیزی متعددی استفاده نمود. یکی از معتبرترین روش ها برای محاسبه انرژی فعال سازی، روش مستقل از مدل - هم تبدیل و غیر هم دما می باشد که مدل های کسینجر-آکاهیرا-سونوس (KAS)، فلین-وال-



اوزوا (FWO)، تانگ (Tang) و استارینک (Strink)^۳ نمایندگان این روش ها بوده و انرژی فعال سازی را از داده های آنالیزهای حرارتی تخمین می زنند.

در روش KAS، مطابق معادله ۱، انرژی فعال سازی E_a از شیب خطی نمودار $\ln(\beta/T^2)$ در برابر $1/T$ محاسبه می شود.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \text{const} - \frac{E_a}{RT} \quad (۱)$$

در روش فلین-وال-اوزوا (FWO)، مطابق معادله ۲، رابطه بین دمای تبدیل (T_α) و برنامه دمایی β توسط $\log(\beta)$ در مقابل $1/T$ ترسیم شده و انرژی فعال سازی E_a از شیب این نمودار محاسبه می شود.

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (۲)$$

در روش استارینک، مطابق معادله ۳، (روش اصلاح شده KAS و FWO)، با استفاده از ترسیم $\ln(\beta/T^{1.92})$ در برابر $1/T$ برای مقادیر انتخابی α ، امکان محاسبه انرژی فعال سازی (E_a) با دقتی بالا فراهم می گردد.

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}} \right) = \text{const} - 1.0008 \frac{E_{a\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (۳)$$

در روش تانگ، مطابق معادله ۴، با ترسیم $\ln(\beta/T^{1.895})$ در برابر $1/T$ برای مقادیر انتخابی α ، انرژی فعال سازی (E_a) با دقت بالایی محاسبه می گردد.

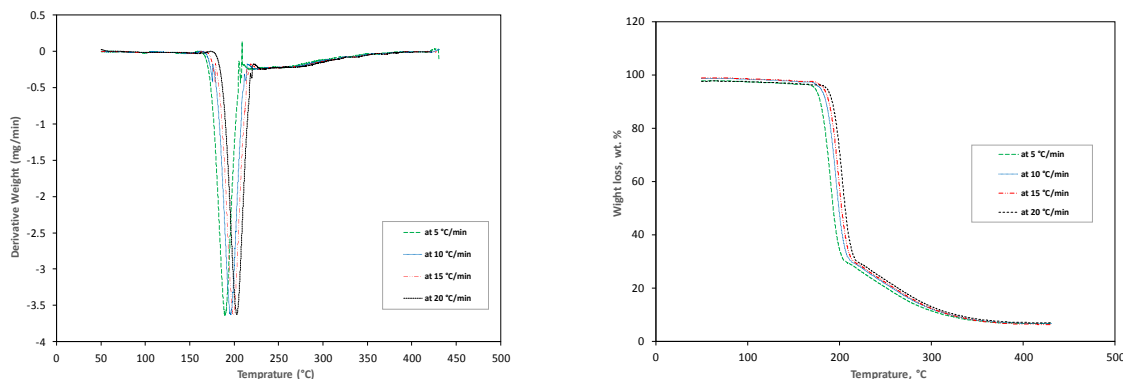
$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.895}} \right) = \text{const} - 1.00145 \frac{E_a}{RT_{\alpha i}} \quad (۴)$$

طبق یافته های ویاژوکی^۴ و براساس روش های هم تبدیل امکان تخمین روند کاهش وزن ماده و پیشرفت واکنش در دماهای مختلف، بدون استفاده از دو پارامتر ضریب آرنیوس و تابع مدل واکنش، فراهم می گردد. از این رو معادله ۵، جهت محاسبه زمان رسیدن به یک کسر تبدیل معین از دمای شروع تفکیک یا دمای اولیه تا دمای کسر تبدیل مورد نظر استخراج می شود.

$$t_\alpha = [\beta \exp(-E_\alpha/RT_0)]^{-1} \int_0^{T_\alpha} \exp(-E_\alpha/RT) dT \quad (۵)$$

۳- نتایج و بحث

منحنی آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز مشتق وزن سنجی حرارتی (DTG) بایندر e-PGN با سرعت گرمایش ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتیگراد در دقیقه در محدوده دمایی تعریف شده (دمای محیط تا ۴۳۰ درجه سانتیگراد) در شکل ۱ نشان داده شده است.

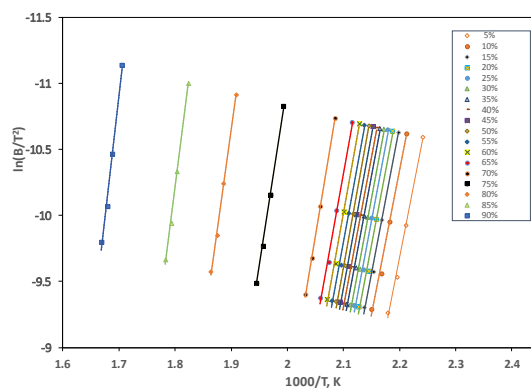
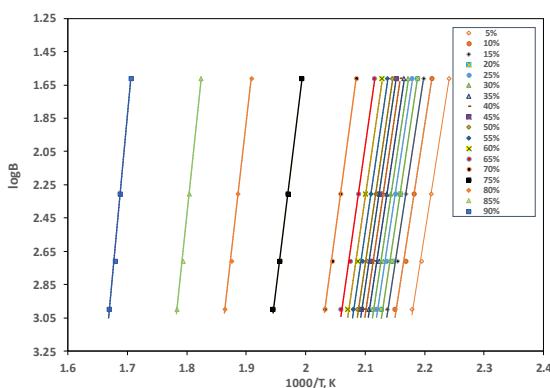


شکل ۱- ترموگرامهای TGA (راست) و DTG (چپ) نمونه e-PGN در سرعت های گرما دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه.

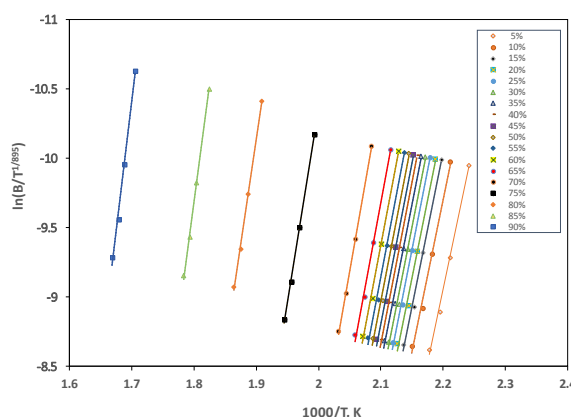
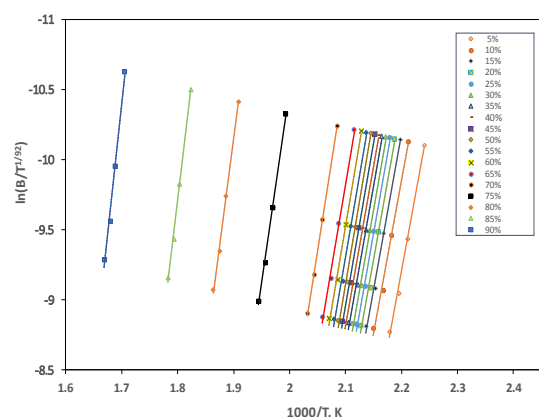


طبق منحنی های زیر، e-PGN تا دمای حدودا ۱۶۵ درجه سانتیگراد پایدار است و سپس طی دو مرحله در دمای حدود ۱۸۲ درجه سانتیگراد و حدود ۲۵۰ درجه سانتیگراد شروع به تجزیه می نماید. از دست دادن جرم اولیه که حدودا ۶۵٪ می باشد، مربوط به حذف گروه های CH_2O ، NO_2 ، HCN ، CH_3NO از زنجیره پلیمر بوده و از دست دادن جرم دوم، مربوط به تجزیه باقی مانده زنجیره پلیمری است.

در شکل ۲ و ۳، طرح مدل های کسینجر-آکاهیرا-سونوس (KAS)، فلین-وال-اوزوا (FWO)، تانگ (Tang) و استارینک (Strink)، برای تعیین انرژی فعال سازی به تصویر کشیده شده است و به ترتیب مقادیر میانگین انرژی فعال سازی جهت مرحله اول تخریب، 190.2 kJ/mol ($R^2 = 0.99$)، 188.2 kJ/mol ($R^2 = 0.99$)، 190.5 kJ/mol ($R^2 = 0.99$) و 190.6 kJ/mol ($R^2 = 0.99$) تخمین زده شد.

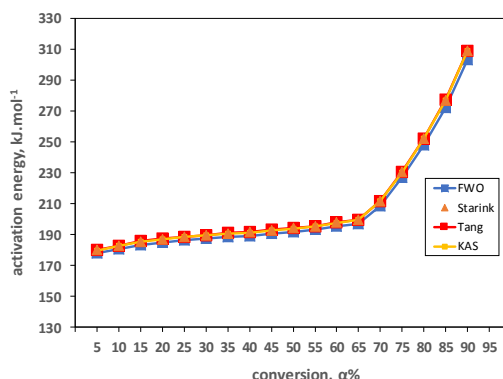


شکل ۲- طرح $\ln(\beta/T^2)$ در برابر $1/T$ روش KAS (راست) طرح $\log \beta$ در برابر $1/T$ طرح FWO (چپ)



شکل ۳- طرح $\ln(\beta / T^{1.92})$ در برابر $1/T$ روش استارینک (راست) طرح $\ln(\beta / T^{1.895})$ در برابر $1/T$ روش تانگ (چپ)

انرژی فعال سازی محاسبه شده برای مقادیر تبدیل مختلف با استفاده از روش های KAS، FWO، استارینک و تانگ در شکل ۴ نشان داده شده است. با به کارگیری هر چهار روش، روند پیشرفت واکنش تخریب کاملاً مشابه می باشد. در ابتدا، مقادیر انرژی فعال سازی محاسبه شده افزایش ملایمی را با میزان درجه تبدیل نشان می دهد که این افزایش تا حدود ۶۵٪ ادامه می یابد و سپس انرژی فعال سازی با شیب تندتری افزایش می یابد که این ناشی از تخریب زنجیره اصلی بایندر می باشد.



شکل ۴- وابستگی انرژی فعال سازی به درصد تبدیل

طول عمر بایندر پراثری e-PGN توسط روش ویازوکیین معادله (۵) در چهار دما و در روش های KAS، OFW، استارینک و تانگ پیش بینی و نتایج در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. تخمین طول عمر تخریب ۵٪ وزنی بایندر e-PGN

استرینک	تانگ	OFW	KAS	دما °C
$t_{5\%}$, min	$t_{5\%}$, min	$t_{5\%}$, min	$t_{5\%}$, min	
۳۷۰۷۸۴۷	۳۷۹۷۱۱۶	۳۱۸۹۷۹۸	۳۶۴۹۴۲۳	۷۰
۲۳۲۳۷	۲۳۴۷۶	۲۱۰۹۰	۲۳۰۰۰	۱۰۰
۳۰۹	۳۱۱	۲۹۴	۳۰۸	۱۳۰
۷/۵	۷/۵	۷/۴	۷/۵	۱۶۰

۴- نتیجه گیری

در این مقاله، رفتار حرارتی بایندر پر انرژی e-PGN با استفاده از نمودارهای TGA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده حاکی از این حقیقت است که با افزایش سرعت دمای گرمایش، دمای اوج تجزیه افزایش می یابد (برای مثال، دمای اوج ۱۸۹/۶، ۱۹۸/۷، ۲۰۲/۴ و ۲۰۲/۷ درجه سانتی گراد به ترتیب برای سرعت گرمایش ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتیگراد در دقیقه می باشد). انرژی فعال سازی تخمین زده شده ناشی از تجزیه حرارتی e-PGN با استفاده از روش KAS، FWO، استارینک، فریدمن به ترتیب ۱۹۰/۲، ۱۸۸/۲، ۱۹۰/۵ و ۱۹۰/۶ کیلوژول بر مول بود. نتایج حاصل از تخمین طول عمر تخریب ۵ درصد وزنی از بایندر پر انرژی e-PGN بر اساس روش ویازوکیین در چهار دما محاسبه و در جدول ۱ گزارش شده است.

مراجع

- [1] Ang, How Ghee, and Sreekumar Pisharath. Energetic polymers: binders and plasticizers for enhancing performance. John Wiley & Sons, 2012.
- [2] Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C. and Sbirrazzuoli, N., 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica acta*, 520(1-2), pp.1-19.
- [3] Rao, V., Mehta, N. and Dwivedi, D.K., 2019. Investigations of crystallization kinetics of Se_{82-x}Te₁₈Sb_x (x= 0, 4, 8, 12) glassy alloys by iso-conversional approach. *Materials Research Innovations*, 23(3), pp.141-148.
- [4] Vyazovkin, S., 1996. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. *International journal of chemical kinetics*, 28(2), pp.95-101.