

مواد منفجره قابل ذوب و ریخته‌گری: خواص و کاربردها

فاطمه ابریشمی^{۱*}، سیدعلی پورموسوی^۲، نرگس زهری^۱

۱- استادیار، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: fatemeabrishami@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۹۷/۷/۲۱، تاریخ پذیرش: ۹۷/۹/۱۱)

چکیده

مواد منفجره قابل ذوب- ریخته‌گری به دلیل کاربردهای فراوانی که در نازجک‌ها، خمپاره‌ها، گلوله‌های توپ، کلاهک‌ها و مین‌های ضد نفر دارند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. پژوهش بر روی این دسته از مواد در طول بیش از چند دهه پیرامون مواد پراثری مختلف نظیر ترکیبات آروماتیک با گروه‌های $C-NO_2$ ، $N-NO_2$ و $O-NO_2$ ، اصلاح و بهبود روش‌های سنتزی ترکیباتی که در حال حاضر در فرمولاسیون‌ها استفاده می‌شوند و آماده‌سازی فرمولاسیون‌های قابل ذوب-ریخته‌گری با ترکیبات مختلف صورت گرفته است. تراوش، تغییر حجم بالا از مایع به جامد، خنک‌کنندگی فوق‌العاده، رشد برگشت‌ناپذیر، شکنندگی و حساسیت غیرقابل پیش‌بینی، معایب فرمولاسیون‌های ذوب-ریخته‌گری فعلی هستند. این مقاله مروری اجمالی بر برخی از مواد منفجره قابل ذوب-ریخته‌گری را ارائه می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: مواد منفجره قابل ذوب- ریخته‌گری، تری‌نیتروتولوئن، چگالی، حساسیت، سرعت انفجار، فشار انفجار.

Melt-Cast Explosives: Properties and Applications

F. Abrishami*, S. A. Pourmosavai, N. Zohari

Malek Ashtar University of Technology

(Received: 10/13/2018, Accepted: 12/02/2018)

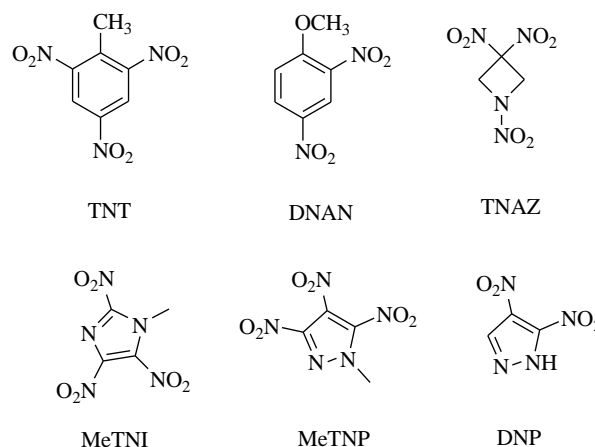
Abstract

Melt cast explosives have been considered for many applications in grenades, mortars, artillery shells, warheads and antipersonnel mines. The research has been done on the various energetic materials over several decades, such as aromatic compounds with $C-NO_2$, $N-NO_2$, and ONO_2 groups, improved the synthesis of compounds, which are currently used in formulations and the preparation of melt cast formulations with various compositions. Exudation, high volume change from liquid to solid, super cooling, irreversible growth, fragility and unpredictable sensitivity are the disadvantages of existing melt cast formulations. This article is a systematic overview of melt cast explosives.

Keywords: Melt Cast Explosives, Trinitrotoluene, Density, Sensitivity, Detonation Velocity, Detonation Pressure.

۱- مقدمه

مواد منفجره قابل ذوب- ریخته‌گری^۱ در نارنجک‌ها^۲، خمپاره‌ها^۳، گلوله‌های توپ^۴، کلاهک‌ها^۵ و مین‌های ضد نفر^۶ استفاده می‌شوند. این ترکیبات همچنین در صنایع غیرنظامی به منظور تخریب و استخراج معدن به کار می‌روند. امروزه فناوری ذوب- ریخته‌گری بر پایه مواد منفجره ۲، ۴، ۶-تری‌نیترو تولوئن (TNT)، ۲، ۴-دی‌نیترو آنیسول (DNAN) و ۱، ۳، ۳-تری‌نیترو آزیدین (TNAZ) است. این مواد با جریان آب گرم یا بخار در دمای °C ۸۰-۱۲۰ ذوب می‌شوند (شکل ۱) [۱]. بنابراین، یک ماده منفجره قابل ذوب-ریخته‌گری ایده‌آل و فرمولاسیون‌های آن، باید دارای خواص زیر باشند: نقطه ذوب °C ۷۰-۱۲۰، فشار بخار پایین (سمیت استنشاقی کم)، فاصله‌ی دمایی کافی بین نقطه ذوب و شروع تجزیه شیمیایی، چگالی بالاتر و کارایی انفجاری بهتر، عدم انفجار زودرس و سنتز سبز. علاوه بر این، در هنگام خنک‌سازی مواد منفجره قابل ذوب- ریخته‌گری فشردگی^۷ و ترک خوردگی^۸ نشان نداده و از پوسته یا قالب جدا نشوند [۱-۳].



شکل ۱- مواد منفجره قابل ذوب.

۲- مواد منفجره قابل ذوب- ریخته‌گری

در دهه‌های اخیر تعدادی مقاله مروری درباره‌ی مواد منفجره قابل ذوب-ریخته‌گری و فرمولاسیون‌های آن‌ها، منتشر شده است. در این مقاله تعدادی از این ترکیبات به همراه برخی خصوصیات آن‌ها بررسی می‌شوند.

۲-۱- ۲، ۴، ۶-تری‌نیترو تولوئن (TNT)

۲، ۴، ۶-تری‌نیترو تولوئن (TNT) برای اولین بار در سال ۱۸۶۳ سنتز شد و بدون شک یکی از پرکاربردترین مواد منفجره‌ای است که تاکنون سنتز شده و دارای کاربرد نظامی و صنعتی است. این ترکیب از عملکرد بالایی برخوردار نبوده و داده‌های عملکردی آن عبارتند از: چگالی^۹ ۱/۶۳ g/cm^۳، سرعت انفجار ۶/۹۴ km/s و فشار انفجار ۲۹ GPa. تلفیق مشخصاتی از قبیل پایداری شیمیایی بالا و حساسیت متوسط نسبت به ضربه و اصطکاک و نقطه ذوب پایین (°C ۸۰/۴) که اجازه می‌دهد تا بتوان خرج‌ها را به‌صورت ایمن ریخته‌گری نمود، TNT را برای مصرف در مهمات مناسب می‌سازد [۴]. در کاربردهای مدرن به ویژه تخریب معدن و ساختمان، TNT جایگزین نیتروگلیسرین شده است. تورپکس^۹ (۴۲٪ هگزاهیدرو-۱،۳،۵-تری‌نیترو-۵،۳،۱-تری‌نیترو-آزین (RDX)، ۴۰٪ TNT و ۱۸٪ آلومینیم)، پنتولیت^{۱۰} (۵۰٪ پنتا‌ریتریتول ترانیترات (PENT) و ۵۰٪ TNT)، آمونیت^{۱۱} (۸۰٪ آمونیم نیترات و ۲۰٪ TNT)، اوکتول^{۱۲} (۷۵-۷۰٪ اکتاهیدرو-۱،۳،۵،۳،۱-ترانیترو-۷،۵،۳،۱-تترازوسین (HMX) و ۳۰-۲۵٪ TNT) و TNTTO (۵۰٪ TNT و ۳۰٪ نیترو-۱،۳،۵-تری‌آزول-۵-اون (NTO)) فرمولاسیون‌های ریخته‌گری هستند که به خوبی شناخته شده‌اند [۵].

۲-۲- مخلوط B

مخلوط B^{۱۳} یک ماده منفجره شامل مخلوط‌های قابل ریخته‌گری RDX و TNT می‌باشد. مخلوط B به‌عنوان ماده منفجره پرکننده اصلی در گلوله‌های توپ، موشک‌ها، مین‌های زمینی، نارنجک‌های دستی و مهمات مختلف دیگر استفاده می‌شود. نسبت استاندارد اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط B شامل: RDX ۵۹/۵ درصد و TNT ۳۹/۵ درصد و پارافین ۱ درصد می‌باشد. پارافین استفاده شده، حساسیت آن را کم کرده و برای حمل و نقل مناسب‌تر می‌کند. این مخلوط از آغاز جنگ جهانی دوم تا اوایل دهه ۱۹۹۰ در نیروی زمینی آمریکا و بسیاری از کشورهای غربی به‌طور گسترده به‌کار می‌رفت. با ساخت

متأسفانه این ویژگی‌ها اغلب در تضاد با یکدیگر هستند. برای مثال بیش‌تر ترکیبات قابل ذوب-ریخته‌گری یا فرمولاسیون‌های آن‌ها که دارای کارایی بالایی می‌باشند، از معایبی چون شکنندگی و انقباض زیاد در زمان سرد شدن نیز برخوردارند. همچنین ترکیباتی با پایداری حرارتی خوب و غیرحساس معمولاً عملکرد انفجاری ضعیفی را ارائه می‌دهند [۲].

9- Torpex
10- Pentolite
11- Ammonite
12- Octol
13- Composition B

1- Melt-Cast Explosives
2- Mortars
3- Grenades
4- Artillery Shells
5- Warheads
6- Antipersonnel Mines
7- Shrinkage
8- Cracking

۲-۵-۴- دی‌نیتروآنیسول (DNAN)

۴-۲- دی‌نیتروآنیسول (DNAN) ترکیبی با سمیت و حساسیت کمتر نسبت به TNT است که به‌عنوان جایگزینی برای TNT در فرمولاسیون‌های قابل ذوب-ریخته‌گری استفاده می‌شود [۲] و یکی از اجزای پرکننده بمب‌های مورد استفاده در طول جنگ‌های جهانی اول و دوم بود. DNAN دارای عملکرد پایین‌تری در مقایسه با TNT است ($P = 7/0.2 \text{ GPa}$ و $D = 5/6 \text{ km/s}$).

جدول ۱- داده‌های عملکرد و حساسیت مخلوط‌های قابل ذوب-ریخته‌گری

مخلوط (RDX/TNT) (۶۰/۴۰)	مخلوط‌های قابل ذوب-ریخته‌گری داده‌های عملکرد و حساسیت (NTO/TNT) (۶۰/۴۰)	مخلوط‌های قابل ذوب-ریخته‌گری		
		چگالی (g/cm^3)	سرعت انفجار (m/s)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)
۱/۶۵	۱/۶۸	۷۹۰۰	۲۴۱	۱۸/۷
۲۶۶	۲۶۶	۷۱۰۰	۲۶۶	۵۱/۳
۳۶	۳۶	۹۹	۹۹	۱۴/۸
۷۲	۷۲	۹۹	۹۹	۹۹

نیترودار کردن مستقیم فنول یا آنیسول به DNAN در مقیاس صنعتی عملی نیست. این ترکیب با بازده بالا و با استفاده از متوکسیل‌دار کردن ۱-کلرو-۴،۲-دی‌نیتروبنزن سنتز می‌شود. این ترکیب را می‌توان با نیترودار کردن *p*-نیتروآنیسول یا *o*-نیتروآنیسول نیز سنتز نمود. حساسیت به ضربه و اصطکاک DNAN به ترتیب ۲۲۰ cm و ۱۷۰ N می‌باشد [۲]. ۴-۲-دی‌نیترو آنیسول کمبود اکسیژن بالایی دارد (۹۷/۹- Ω) و دارای چگالی $1/34 \text{ g/cm}^3$ و نقطه ذوب $94/5^{\circ}\text{C}$ می‌باشد. می‌توان نقطه ذوب DNAN را با افزایش مقادیر اندکی از افزودنی‌های قابل حل مذاب مانند *N*-متیل-۴-نیتروآنیلین (MNA) تا چندین درجه کاهش داد که از نظر حرارتی محیط مناسب‌تری برای فرآیندهای ریخته‌گری معمول فراهم می‌کند [۱۰]. DNAN جزء اصلی خرج در آماتور ۴۰ (RDX ۱۵٪، AN ۳۵٪ و DNAN ۵۰٪) در سرجنگی بمب‌های پروازی V-1 در طول جنگ جهانی دوم بود [۳، ۱۱].

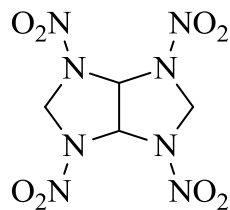
۲-۶- تریس آزیریدین ملامین (Tris-X) و متیل تریس آزیریدین ملامین (Methyl Tris-X)

تریس آزیریدین ملامین و متیل تریس آزیریدین ملامین دارای هر دو گروه نیتروآمین و نیترات استر می‌باشند (شکل ۳). نیترودار کردن حلقه‌گشای آزیریدین برای سنتز تریس آزیریدین ملامین و متیل

مواد منفجره‌ای دارای حساسیت کمتر، از کاربرد مخلوط B تا حد زیادی کاسته شد. مخلوط B ماده پرکننده نخستین بمب‌های اتمی ساخته شده به‌وسیله ایالات متحده نیز بود. داده‌های عملکردی این مخلوط عبارتند از: نقطه ذوب 81°C ، چگالی $1/65 \text{ g/cm}^3$ ، سرعت انفجار $8/05 \text{ km/s}$ [۶].

۲-۳- مخلوط قابل ذوب-ریخته‌گری سیس-۱، ۳، ۴، ۶-تترانیترواکتاهیدروایمیدازول-۵، ۴-د-۵ [ایمیدازول BCHMX یا بی‌سیکلو-HMX) TNT/ (HMX)

سیس-۱، ۳، ۴، ۶-تترانیترواکتاهیدروایمیدازول-۵، ۴-د-۵ [ایمیدازول BCHMX یا بی‌سیکلو-HMX)، نیتروآمین دو حلقه‌ای است (شکل ۲) که در انستیتوی مواد پرانرژی (IEC)، دانشگاه پارادوبیک^۳ تهیه شده است. این ماده به‌عنوان ماده منفجره پلیمری بر پایه ماتریس C4، سمتکس^۴ و آکریلات مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین به‌عنوان ماده منفجره پلیمری با قابلیت پرس شدن بالا با استفاده از بایندهای ویتون A و فلئورول بررسی شده است. مخلوط BCHMX/TNT دارای حساسیت به ضربه و اصطکاک به ترتیب $10/8 \text{ J}$ و 181 N ، چگالی $1/73 \text{ g/cm}^3$ و سرعت انفجار 8088 m/s می‌باشد. این مخلوط حساسیت به ضربه و اصطکاک بالاتری از مخلوط B و سرعت انفجار بالاتری از آن دارد [۷، ۸].



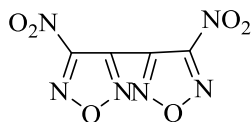
شکل ۲- ساختار مولکولی سیس-۱، ۳، ۴، ۶-تترانیترواکتاهیدروایمیدازول-۵، ۴-د-۵ [ایمیدازول]

۲-۴-۳- نیترو-۱، ۲، ۴-تری آزول-۵-اون (NTO)

ماده پرانرژی ۳-نیترو-۱، ۲، ۴-تری آزول-۵-اون (NTO) در میان مواد پرانرژی کاندید بی‌نظیری می‌باشد و مخلوط با TNT در فرمولاسیون قابل ذوب-ریخته‌گری به‌عنوان پرکننده بمب به‌کار می‌رود. با جایگزین کردن RDX با این ماده منفجره غیرحساس، فرمولاسیون حاصل $2/5$ برابر نسبت به شوک و 2 برابر نسبت به اصطکاک از مخلوط B غیرحساس‌تر است. در جدول (۱) مقایسه مخلوط‌های قابل ذوب-ریخته‌گری RDX/TNT و NTO/TNT-کروی آمده است [۹].

1- *cis*-1, 3, 4, 6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4, 5-d] Imidazole
2- Institute of Energetic Materials
3- Pardubice
4- Semtex

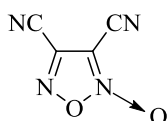
$1/85 \text{ g/cm}^3$ ، سرعت انفجار $8/8 \text{ km/s}$ و فشار انفجار $3.5/6 \text{ GPa}$. نقطه ذوب پایین و خواص انفجاری مطلوب، DNBF را یک ماده منفجره ریخته‌گری جالب توجه نموده است. حساسیت به ضربه برای این ترکیب 12 cm است که شبیه پنتااریتریتول تترانیترات (PETN) می‌باشد، بنابراین سنتز و کاربرد آن مستلزم رعایت نکات ایمنی است.



شکل ۵- ساختار ۴،۴-دی‌نیترو-۳،۳-بی‌فورازان.

۲-۹-۱، ۲، ۵-اکسادی‌آزول-۳، ۴-دی‌کربونیتریل-۲-اکسید یا ۴، ۳-دی‌سیانو فوراکسان (DFCO)

هوموود و همکاران [۱۴]، ۵، ۲، ۱-اکسادی‌آزول-۳، ۴-دی‌کربونیتریل-۲-اکسید^۲ (DFCO) (شکل ۶) را با استفاده از نیترودار کردن سیانو استیک اسید با نیتریک اسید در تری‌فلوئورو استیک اسید یا تری‌کلرو استیک اسید در دمای 40°C و در مدت ۲ ساعت سنتز کردند. DFCO به‌عنوان جایگزینی برای TNT و نیتروگلیسرین و مواد منفجره مشابه آن‌ها استفاده شده است. این ترکیب دارای مقدار قابل توجهی انرژی می‌باشد. این ترکیب بسیار پایدار و ایمن بوده و نسبت به حرارت و ضربه، غیرحساس است. دمای ذوب پایین، پایداری، سرعت انفجار و حساسیت به ضربه، این ترکیب را یک ماده منفجره‌ای جذاب برای اشکال هندسی پیچیده تبدیل نموده است.

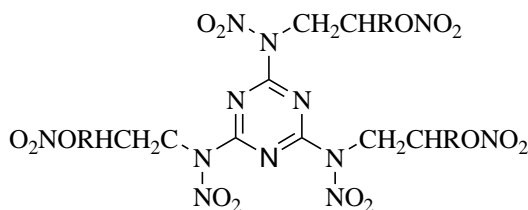


شکل ۶- ساختار ۴،۳-دی‌سیانو فوراکسان.

۲-۱۰-۳، ۴- بیس (۳-نیتروفورازان-۴-ایل) فوراکسان (BNFF)

۴، ۳-بیس (۳-نیتروفورازان-۴-ایل) فوراکسان (BNFF) (شکل ۷) اکسیدکننده پراثری جدید با انرژی بالاتر، پایداری حرارتی خوب و حساسیت به ضربه کم می‌باشد. این ترکیب از نیترودار کردن مشتق *C,N*-بیس (تری‌متیل سیلیل)-۳-آمینو-۴-متیل فورازان با اکسیدهای نیتروژن سنتز شده است. این ترکیب دارای نقطه ذوب $82/6^\circ \text{C}$ ، چگالی $1/839 \text{ g/cm}^3$ ، سرعت انفجار $8/68 \text{ km/s}$ و فشار انفجار

تریس‌آزیریدین استفاده شده است. تریس‌آزیریدین ملامین به‌وسیله‌ی واکنش ۶، ۴، ۲-تریس (آزیریدینو)-۱، ۳، ۵-تری‌آزین با N_2O_5 در کلروفرم یا دی‌کلرومتان در دمایی کمتر از دمای محیط (صفر تا 5°C) تهیه شده است [۱۲]. این ترکیب دارای نقطه ذوب 69°C بوده و داده‌های عملکردی آن عبارتند از: $\rho = 1/63 \text{ g/cm}^3$ ، $h_{50\%} = 57 \text{ cm}$ ، $P = 30 \text{ GPa}$ ، $D = 8/71 \text{ km/s}$ ترکیب انفجاری پایداری حرارتی کمی دارند، در مهمات به‌طور گسترده مورد استفاده قرار نمی‌گیرند [۴].

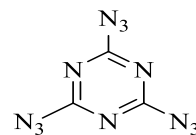


R=H (Tris-X)
R=H (Methyl-Tris-X)

شکل ۳- ساختار تریس‌آزیریدین ملامین و متیل تریس‌آزیریدین ملامین.

۲-۷-۶، ۴، ۲-تری‌آزیدو-۱، ۳، ۵-تری‌آزین (TTA)

۶، ۴، ۲-تری‌آزیدو-۱، ۳، ۵-تری‌آزین (TTA) ترکیب پلی‌آزیدی فاقد فلز سنگین است (شکل ۴) که تنها شامل کربن و نیتروژن می‌باشد. این ترکیب حساسیت به ضربه و اصطکاک بالایی دارد و چگالی آن نسبت به سرب آزید (LA) کمتر است، بنابراین نمی‌توان آن را به اندازه LA فشرده کرد. TTA از واکنش سیانوریک کلرید با سدیم آزید در استون سنتز شده است [۱۰]. TTA دارای چگالی $1/54 \text{ g/cm}^3$ ، نقطه ذوب 94°C ، نقطه فروپاشی 187°C و سرعت انفجار $5/68 \text{ km/s}$ می‌باشد [۲].



شکل ۴- ساختار تریس‌آزیریدین ملامین و متیل تریس‌آزیریدین ملامین.

۲-۸-۴، ۴-دی‌نیترو-۳، ۳-بی‌فورازان (DNBF)

کوبورن [۱۳]، ۴، ۴-دی‌نیترو-۳، ۳-بی‌فورازان (DNBF) (شکل ۵) را به‌وسیله اکسید کردن ۴، ۴-دی‌آمینو-۳، ۳-بی‌فورازان (DABF) با آب اکسیژنه ۹۰ درصد در تری‌فلوئورو استیک اسید سنتز نمود. داده‌های فیزیکی و انفجاری DNBF عبارتند از: نقطه ذوب 94°C ، چگالی

۲-۱۲-۵، ۶-دی(۲-فلوئورو-۲،۲-دی‌نیتروآتوکسی) فورازانو[۳،۴-b] پیرازین

۵، ۶-دی(۲-فلوئورو-۲،۲-دی‌نیتروآتوکسی) فورازانو[۳،۴-b] پیرازین در سه مرحله از ۳، ۴-دی‌آمینوفورازان سنتز می‌شود (شکل ۹). خواص فیزیکی و انرژی‌زایی این ترکیب عبارتند از: چگالی 1.83 g/cm^3 ، سرعت انفجار 8512 m/s ، فشار انفجار 32.4 GPa ، نقطه ذوب 117°C ، دمای تجزیه 226°C ، حساسیت به ضربه 17 J ، حساسیت به اصطکاک 254 N و ضربه ویژه 258 s . مقایسه خواص فیزیکی و انرژی‌زایی این ترکیب با TNT و RDX نشان می‌دهد که این ترکیب چگالی بلوری بالاتری از TNT و نقطه ذوب و خواص انرژی‌زایی نزدیکی به RDX دارد. اما دارای پایداری حرارتی بالاتری از TNT و نقطه ذوب و خواص انرژی‌زایی نزدیکی به RDX است. این ترکیب پایداری حرارتی بالاتر و حساسیت پایین‌تری در مقابل ضربه و اصطکاک دارد. بنابراین، می‌تواند به‌عنوان ماده منفجره قابل ذوب - ریخته‌گری مورد استفاده قرار گیرد [۱۹].

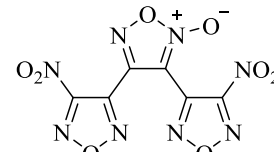
۲-۱۳-۳-۴-آمینوفورازان-۳-۴-یل(۴-۳-نیترو فورازان-۳-۴-یل) فورازان (ANTF)

ماده پرانرژی ۳-۴-آمینوفورازانو-۳-۴-یل(۴-۳-نیترو فورازان-۳-۴-یل) فورازان (ANTF) (شکل ۱۰) با نقطه ذوب 100°C ، چگالی 1.17 g/cm^3 ، سرعت و فشار انفجار به ترتیب 8260 m/s و 30.13 GPa و حساسیت به ضربه 177 cm از اکسایش ۳، ۴-بیس(۴-آمینوفورازانو-۳-۴-یل) فورازان-۳-۴-یل(۴-۳-نیترو فورازان-۳-۴-یل) فورازان به‌وسیله محلول هیدروژن پراکسید، سدیم تنگستات و سولفوریک اسید تهیه می‌شود. این ترکیب کاندید بالقوه برای ماده منفجره قابل ذوب - ریخته‌گری با پایداری حرارتی بالا و عملکرد انفجاری است [۲۰].

۲-۱۴-ایمیدازول‌های ۱-نیترو-۲-نیترومتیل استخلافی

۴-متیل-۱-نیترو-۲-نیترومتیل(۴-۵-دی‌هیدرو-۱H-ایمیدازول (الف) و ۱-نیترو-۲-نیترومتیل(۳-۴-۵، ۶، ۷a-تتراهیدرو-۱H-ایمیدازول-۴،۱-دی‌اکسینو-۲،۳-d) ایمیدازول (ب) ترکیبات پرانرژی جدید با عملکرد بالا می‌باشند (شکل ۱۱). به دلیل فاصله مناسب بین دمای ذوب و دمای شروع تجزیه شیمیایی، این دو ترکیب می‌توانند به‌عنوان مواد منفجره قابل ذوب - ریخته‌گری کاربرد یابند. چگالی آن‌ها به ترتیب 1.77 و 1.82 گرم بر سانتیمتر مکعب، نقطه ذوب آن‌ها $70/81$ و $76/88$ درجه سانتیگراد و دمای تجزیه آن‌ها نیز به ترتیب $117/28$ و $134/92$ درجه سانتیگراد می‌باشد. حساسیت به ضربه و اصطکاک آن‌ها $10/4$ و $14/5$ ژول و حساسیت به اصطکاک آن‌ها 85 و 169 نیوتن می‌باشد [۲۱].

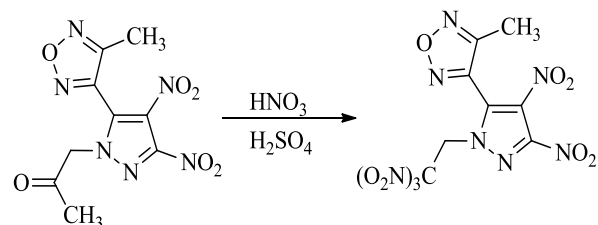
۳۱/۶ Gpa می‌باشد [۱۵]. حساسیت به ضربه و اصطکاک آن نیز 120 N و 31 cm گزارش شده است [۱۶]. BNFF یک کاندید بالقوه برای استفاده به‌عنوان جزء ترکیبی در فرمولاسیون‌های ریخته‌گری مورد توجه می‌باشد. مخلوط‌های اتکتیک آن با PETN، TNT و TNAZ با نقاط ذوب به ترتیب، 58 ، $95/7$ و $78/9$ درجه سانتیگراد گزارش شده است [۱۷].



شکل ۷- ساختار ۳،۴-بیس(۳-نیترو فورازان-۴-یل) فورازان.

۲-۱۱-۳-۴-دی‌نیترو-۱-تری‌نیترومتیل(۱H-پیرازول-۴-متیل فورازان

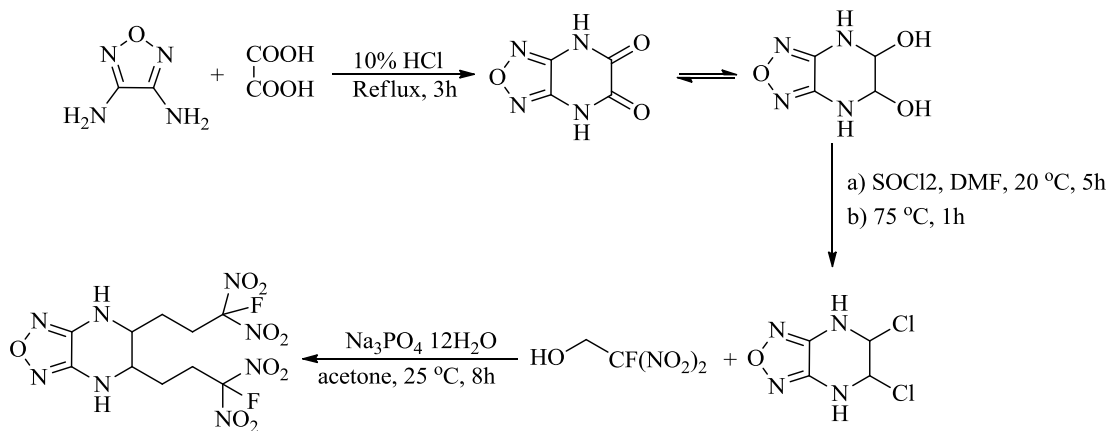
۳-۴-دی‌نیترو-۱-تری‌نیترومتیل(۱H-پیرازول-۴-متیل فورازان از نیترودار کردن تخریبی گروه *N*-استونیل پیرازول توسط شرم‌تو [۱۸] و همکاران سنتز شد (شکل ۸). این ترکیب نقطه ذوب 96°C و دمای تجزیه 141°C دارد. پایداری حرارتی این ماده پرانرژی کمتر از PETN (دمای تجزیه 156°C) بوده و حساسیت به ضربه و اصطکاک آن به ترتیب 7 J و 130 N است که بسیار شبیه RDX ($4/7 \text{ J}$ و 120 N) و کمتر از PETN ($2/8 \text{ J}$ و 89 N) است. مقدار گرمای تشکیل محاسبه شده برای این مشتق نیتروپیرازول 193 kJ/mol است. این مقدار به‌طور قابل توجهی مثبت‌تر از گرمای تشکیل TNT و RDX (جدول ۲)، بر پایه گرمای تشکیل و چگالی‌ها در دمای محیط، عملکرد این ترکیب با روش‌های محاسباتی سمیمرو^۱ پیش‌بینی شد. نتایج نشان می‌دهد که نیتروپیرازول-فورازان مربوط فشار انفجار و سرعت انفجار بالاتری از سایر هتروسیکل‌های پرانرژی قابل ذوب - ریخته‌گری که دارای گروه متیل هستند، دارد (جدول ۲).



شکل ۸- سنتز ۳-۴-دی‌نیترو-۱-تری‌نیترومتیل(۱H-پیرازول-۴-متیل فورازان از نیتروپیرازول-فورازان.

جدول ۲- خواص فیزیکی و انرژی‌زایی محاسبه شده نیتروپیرازول-فورازان با مواد پرنرزی قابل ذوب- ریخته‌گری، RDX، MeTNI و MeTNP.

RDX	پیرازولیل- فورازان	TNT	MeTNP	MeTNI	خاصیت
C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	C ₇ H ₅ N ₉ O ₁₁	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	C ₄ H ₃ N ₇ O ₆	C ₄ H ₃ N ₇ O ₆	فرمول
۲۲۲/۱۲	۳۸۹/۱۵	۲۲۷/۱۳	۲۱۷/۱۰	۲۱۷/۱۰	جرم مولکولی (g/cm ³)
۳۷/۸۴	۳۲/۳۹	۱۸/۵۰	۳۲/۲۶	۳۲/۲۶	محتوی نیتروژن (%)
۸۱/۰۶	۷۷/۶۱	۶۰/۷۶	۷۶/۴۸	۷۶/۴۸	محتوی نیتروژن و اکسیژن (%)
-۲۱/۶	-۱۸/۵	-۶۶/۹	-۲۵/۸	-۲۵/۸	توازن اکسیژن (%)
۱/۸۱۶	۱/۷۷۹	۱/۶۵۴	۱/۷۲۶	۱/۷۶۸	چگالی اندازه‌گیری شده با پرتو ایکس (g/cm ³)
۲۰۴ (تجزیه)	۹۴-۹۵	۸۰/۸	۹۱/۳	۸۲	نقطه ذوب (°C)
+۰/۲۷۶	+۰/۷۵۸	-۰/۲۷۶	+۰/۲۹۵	+۰/۰۷۸	آنتالپی تشکیل محاسبه شده در حالت جامد (kJ/g)
۸۶۰۰	۸۳۲۰	۶۹۰۰	۸۰۷۰	۷۶۸۰	سرعت انفجار (m/s)
۳۲/۷	۳۱/۱	۱۹/۶	۲۷/۹	۲۴/۵	فشار انفجار (GPa)

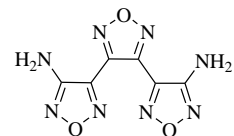


شکل ۹- سنتز ۵، ۶- دی (۲- فلوئورو-۲، ۲- دی نیترو اتوکسی) فورازانو [۳، ۴- b] پیرازین.

۲-۱۵- آزول‌های پرنرزی با پل‌های اتری

دسته دیگری از ترکیبات که با قابلیت ذوب- ریخته‌گری سنتز شده‌اند، آزول‌های پرنرزی با پل‌های اتری هستند. نمونه‌هایی از این ترکیبات که نقطه ذوب پایین و دمای تجزیه متوسطی دارند در شکل (۱۲) آمده است [۲۲].

خواص فیزیکی و انرژی‌زایی آزول‌های پرنرزی با پل‌های اتری در جدول (۳) آمده است.

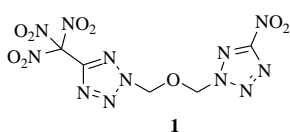


شکل ۱۰- ساختار مولکولی ۳-۴-

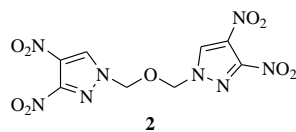
آمینوفورازان-۳-۱-یل-۴-۴-

نیتروفورازان-۳-۱-یل فورازان

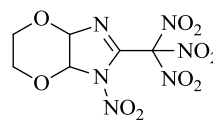
(ANTF).



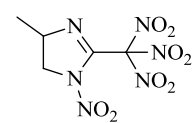
۱



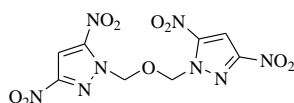
۲



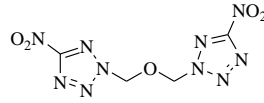
(ب)



(الف)



۳



۴

شکل ۱۱- ساختار مولکولی الف) ۴- متیل-۱- نیترو-۲- (نیترومتیل)-۴، ۵-

دی‌هیدرو-۱H-ایمیدازول، ب) ۱- نیترو-۲- (تری‌نیترومتیل)-۳a، ۵، ۶، ۷a-

تتراهیدرو-۱H- [۱، ۴]-دی‌اکسینو- [۲، ۳-d] ایمیدازول.

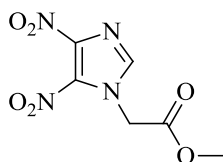
شکل ۱۲- ساختار مولکولی آزول‌های پرنرزی با پل‌های اتری.

جدول ۳- خواص فیزیکی و انرژی‌زایی آزول‌های پرانرژی با پل‌های اتری.

ترکیب	P^a (g/cm ³)	D^b (m/s)	P^c (GPa ¹)	ΔH_f^d (kJ/mol)	T_m^e (°C)	T_{dec}^f (°C)	Ω^g (%)	IS^h (J)	FS^i (N)
۱	۱/۸۲۵	۸۹۰۹	۳۵/۱	۴۳۴/۷	۷۵	۱۳۰	۱۶/۷	<۲	۲۰
۲	۱/۶۹۴	۷۹۰۴	۲۶/۰	۱۶۲/۸	۱۲۱	۲۹۸	-۸/۹	>۴۰	>۳۶۰
۳	۱/۶۹۱	۷۸۷۴	۲۵/۷	۱۴۰/۵	۱۱۸	۲۹۹	-۸/۹	۱۰	۲۴۰
۴	۱/۸۴۶	۸۸۹۲	۳۴/۶	۴۸۶/۹	۱۴۸	۲۰۳	-۵/۹	۴	۴۰

^a چگالی، در ۲۵°C؛ ^b سرعت انفجار محاسبه شده؛ ^c فشار انفجار محاسبه شده؛ ^d آنتالپی مولی تشکیل در حالت جامد؛ ^e نقطه ذوب؛ ^f دمای تجزیه؛ ^g توازن اکسیژن با فرض تشکیل CO؛ ^h حساسیت به ضربه؛ ⁱ حساسیت به اصطکاک.

عملکردی (سرعت انفجار ۸/۸ km/s و فشار انفجار ۳۵/۶ GPa) مشابه RDX دارد. علاوه بر این، با توجه به نقطه ذوب پایین (۸۲°C) و چگالی $1/78 \text{ g/cm}^3$ ، MTNI به‌عنوان یک کاندید جهت استفاده در فرمولاسیون‌های ذوب-ریخته‌گری جدید مورد توجه زیادی قرار گرفته است.



شکل ۱۴- ساختار مولکولی ۴،۵-دی‌نیترو-۱-استات متیل (۱H-DNP) ایمیدازول.

۱۹-۲- ۴،۳-دی‌نیترو پیرازول (DNP)

یانسن و همکاران [۲۶] ۴،۳-دی‌نیتروپیرازول (DNP) را از ۳-نیترو پیرازول سنتز کردند. خواص ترمودینامیکی DNP عبارتند از: نقطه ذوب ۸۶°C، چگالی $1/81 \text{ g/cm}^3$ ، سرعت انفجار $8/24 \text{ km/s}$ ، فشار انفجار $28/8 \text{ GPa}$ و آنتالپی تشکیل $120/1 \text{ kJ/mol}$ [۲۸، ۲۷].

۲۰-۲- ۱-متیل-۵،۴،۳-تری‌نیتروپیرازول (MeTNP)

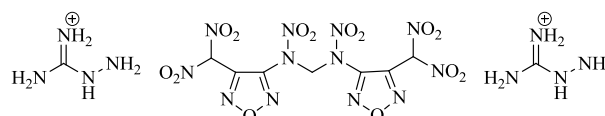
هرو و همکاران [۲۹]، ۱-متیل-۵،۴،۳-تری‌نیتروپیرازول (MeTNP) را که مشتق جدید ۴،۳،۵-تری‌نیتروپیرازول (TNP) می‌باشد از سدیم تری‌نیترو پیرازولات با استفاده از متیل‌یدید در استونیتریل و در محیط قلیایی سنتز کردند. خواص ترمودینامیکی MeTNP عبارتند از: نقطه ذوب ۹۱°C، دمای تجزیه ۲۵۶°C، چگالی $1/83 \text{ g/cm}^3$ ، سرعت انفجار $8/96 \text{ km/s}$ و فشار انفجار $33/5 \text{ GPa}$.

۲۱-۲- ۳،۳،۱-تری‌نیتروآزتیدین (TNAZ)

۳،۳،۱-تری‌نیتروآزتیدین^۱ (TNAZ) محصول جستجوی مواد منفجره با عملکرد بالاست و دارای ویژگی‌های مطلوبی چون پایداری گرمایی بالا و حساسیت پایین به شوک و ضربه است. TNAZ به‌عنوان یک ماده

۱۶-۲- دی‌آمینوگوانیدینیوم-N'-N'-دی‌نیترو-N'-N'-بیس (۳-دی‌نیترومتیل-فورازانات-۴-ایل) متیلن دی‌آمین

ما و همکاران [۲۳] سنتز نمک پرانرژی قابل ذوب-ریخته‌گری دی‌آمینوگوانیدینیوم-N'-N'-دی‌نیترو-N'-N'-بیس (۳-دی‌نیترومتیل-فورازانات-۴-ایل) متیلن دی‌آمین را در سال ۲۰۱۸ گزارش کردند (شکل ۱۳). این ترکیب دارای پایداری حرارتی بالا (نقطه ذوب ۱۱۳°C و دمای تجزیه ۲۸۲°C) است که از این نظر بهتر از RDX و نزدیک به TNT عمل می‌کند. حساسیت به ضربه و اصطکاک (به ترتیب ۲۰ J و ۱۲۸ N) بهتری داشته و سرعت انفجار آن (8500 m/s) قابل مقایسه با RDX است.



شکل ۱۳- ساختار مولکولی دی‌آمینوگوانیدینیوم-N'-N'-دی‌نیترو-N'-N'-بیس (۳-دی‌نیترومتیل-فورازانات-۴-ایل) متیلن دی‌آمین.

۱۷-۲- ۵،۴-دی‌نیترو-۱-استات متیل (۱H-ایمیدازول

ین و همکاران [۲۴] از نیترودار کردن ۱-۵،۴-دی‌نیترو-۱H-ایمیدازول-۱-ایل) پروپان-۲-اون با سولفوریک اسید و نیتریک اسید، ترکیب ۵،۴-دی‌نیترو-۱-استات متیل (۱H-ایمیدازول) (شکل ۱۴) را سنتز کردند. این ترکیب حساسیت به ضربه و اصطکاک (به ترتیب $40 > \text{J}$ و $360 > \text{N}$) بهتری نسبت به TNT نشان می‌دهد. عملکرد انفجاری (سرعت انفجار m/s ۷۱۳۴) بهتری در مقایسه با TNT داشته و می‌تواند جایگزین DNAN یا حتی TNT باشد. این مشتق ایمیدازول دارای چگالی $1/63 \text{ g/cm}^3$ ، نقطه ذوب ۸۶°C و دمای تجزیه ۲۲۴°C می‌باشد.

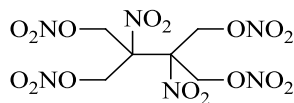
۱۸-۲- ۱-متیل-۵،۴،۲-تری‌نیترو ایمیدازول (MeTNI)

چو و همکاران [۲۵]، ۱-متیل-۵،۴،۲-تری‌نیترو ایمیدازول (MeTNI) را از ایمیدازول در پنج مرحله واکنش متوالی سنتز کردند. حساسیت

۲-۲۳-۱، ۴-دی نیترا تو-۳، ۲-دی نیترو-۳، ۲-بیس (نیترا تو-متیلن) بوتان (DNTN)

سنتز ۴، ۱-دی نیترا تو-۳، ۲-دی نیترو-۳، ۲-بیس (نیترا تو متیلن) بوتان (DNTN) (شکل ۱۵) توسط چاوز و همکاران [۳۵] در سال ۲۰۰۸ گزارش گردید. این ترکیب در دمای 86°C ذوب و در دمای 141°C تجزیه می شود. گرمای تشکیل و گرمای تجزیه ۴، ۱-دی نیترا تو-۳، ۲-دی نیترو-۳، ۲-بیس (نیترا تو متیلن) بوتان به ترتیب 371 kJ/mol و 118 J/g می باشند. داده های ترمودینامیکی DNTN به شرح زیر می باشد:

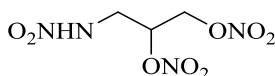
چگالی 1.192 g/cm^3 ، سرعت انفجار $9/1\text{ km/s}$ و فشار انفجار 40 GPa . مشخصات انفجاری آن، قدرت انفجاری بالاتری از HMX را نشان می دهد. با توجه به نقطه ذوب پایین آن، این ترکیب را می توان ذوب و در قالب ریخت که فرآیندی بسیار ساده برای تولید مواد منفجره است. همچنین DNTN دارای پتانسیل و امکان استفاده به عنوان نرم کننده پرنرزی یا اجزای پیشرانه دو پایه می باشد. حساسیت به شوک، اصطکاک و جرقه آن معادل PETN می باشد و می تواند به عنوان یک نرم کننده برای مواد منفجره دیگر به کار گرفته شود.



شکل ۱۵- ساختار ۴، ۱-دی نیترا تو-۳، ۲-دی نیترو-۳، ۲-بیس (نیترا تو-متیلن) بوتان.

۲-۲۴-۱- نیترا آمینو-۳، ۲-دی نیتروکسی پروپان (NG-N1)

آلتنبورگ و همکاران [۳۶]، سنتز و خواص انفجاری ۱-نیترا آمینو-۳، ۲-دی نیتروکسی پروپان (NG-N1) را گزارش کردند (شکل ۱۶). این ترکیب یک نیترا آمین اولیه جدید است که به خانواده نیترو گلیسرین تعلق دارد. این ترکیب در دمای 66°C ذوب و در دمای 173°C تجزیه می شود. از نظر رفتار حرارتی دارای خصوصیت منحصر به فردی بوده و تنها نیترا آمین اولیه شناخته شده ای است که می توان آن را بدون تجزیه، ذوب کرد. خواص ترمودینامیکی NG-N1 به قرار زیر است: چگالی $1/8\text{ g/cm}^3$ ، سرعت انفجار $8/84\text{ km/s}$ و فشار انفجار $32/6\text{ GPa}$. این ماده خصوصیات و قدرت انفجاری مشابه RDX دارد. به دلیل وجود پیوند هیدروژنی، حساسیت NG-N1 (14 J) نسبت به نیترو گلیسرین ($0/2\text{ J}$)، کاهش یافته است.



شکل ۱۶- ساختار ۱-نیترا آمینو-۳، ۲-دی نیتروکسی پروپان.

پرنرزی، عملکرد بالاتری را نسبت به RDX و اکتاهیدرو-۷، ۵، ۳، ۱-تیترا نیترو-۷، ۵، ۳، ۱-تترا زوسین (HMX) در فرمولاسیون های پیشرانه ای اسلحه ای XM-39 مهمات با آسیب پذیری پایین^۱ (LOVA) نشان می دهد و در عین حال، پایداری گرمایی خوب و حساسیت کمی به ضربه دارد [۳۰]. TNAZ دارای ساختار بسیار فشرده ای حلقه ای است که این فشرده گی 155 J/mol به انرژی درونی آن اضافه می کند. این ترکیب با روش های متعددی سنتز شده است که بیشتر روش ها، بازده کمی داشته اند.

این ترکیب برای اولین بار در سال ۱۹۸۴، توسط آرچبالد و همکاران [۳۱] در شرکت فلور کم^۲ و با استفاده از ترشیو-بوتیل آمین و اپی کلروهیدرین سنتز شد. خواص ترمودینامیکی TNAZ به شرح زیر می باشد: نقطه ذوب 101°C ، چگالی $1/84\text{ g/cm}^3$ ، سرعت انفجار $8/73\text{ km/s}$ ، فشار انفجار $37/2\text{ GPa}$ ، توازن اکسیژن $16/7$ - و $21\text{ cm}^3\text{ h}_{50\%}$ [۳۲].

این ترکیب دارای عملکردی بالاتر از RDX و HMX است و اگر در مخلوط B جایگزین TNT شود، ۴۰-۳۰ درصد افزایش کارایی انفجاری را دربر خواهد داشت [۳۳]. همچنین نسبت به فرمولاسیون هایی که بر پایه HMX هستند، حساسیت به شوک بالاتری دارد، اما نسبت به فرمولاسیون های بر پایه پنتا ریتریتول تترا نیترا ت حساسیت به شوک آن کمتر است. کاهش حجم در هنگام سرد شدن و ایجاد حفره های حاصل از انقباض (۱۲-۱۰ درصد تخلخل)، حداقل معایب TNAZ هستند.

۲-۲۲-۲- آمونیم دی نیترا مید (ADN)

آمونیم دی نیترا مید (ADN) یک اکسید کننده پرنرزی و سازگار با محیط زیست است که مقدار زیادی اکسیژن برای احتراق دارد و جایگزین مناسبی برای آمونیم پرکلرات (AP) است. استفاده از این ترکیب به جای AP، انرژی و سرعت سوزش فرمولاسیون های پیشرانه را افزایش می دهد. ADN دارای کاربردهای بالقوه به عنوان جزء ترکیبی پیشران موشک، ماده منفجره ای برای انفجارهای زیر آبی و با قابلیت ریخته گری و عامل انتقال فاز کاتیونی می باشد. فقدان کربن و کلر در ساختار این ترکیب، باعث می شود که ردیابی راکت ها و موشک هایی که پیشرانه ای آن ها بر پایه این ترکیب است به وسیله رادار دشوار تر شود [۳۴]. در مقایسه با AP، با استفاده از ADN، شاتل فضایی تا $1/8$ بار بیشتری را می تواند به مدار زمین حمل نماید. میزان اکسیژن اضافی در ADN به حدی است که می تواند در فرمولاسیون هایی با عوامل کاهنده قوی مثل آلومینیوم، منیزیم و بور استفاده شود. ADN دارای نقطه ذوب 92°C و چگالی $1/82\text{ g/cm}^3$ است.

3- 1,4-Dinitrato-2,3-Dinitro-2,3-Bis(Nitratomethylene)Butane
4- 1-Nitramino-2,3-Dinitroxypropane

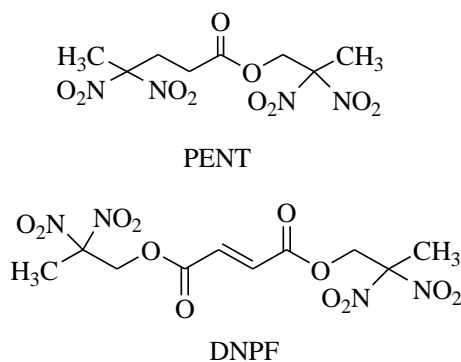
1- Low Vulnerability Ammunition
2- Fluorochem

۲-۲۵ - ۲،۲ - دی‌نیتروپروپیل - ۴،۴ - دی‌نیتروپنتانوات (PENT) و بیس (۲،۲ - دی‌نیترو پروپیل) فومارات (DNPF)

۲،۲ - دی‌نیتروپروپیل - ۴،۴ - دی‌نیتروپنتانوات (PENT) و بیس (۲،۲ - دی‌نیتروپروپیل) فومارات (DNPF) به‌عنوان بایندر، اکسیدکننده، ماده منفجره و نرم‌کننده در پیشران‌های مرکب استفاده شده‌اند (شکل ۱۷). DNPF در دمای ۸۷ °C و PENT در دمای ۹۵ °C ذوب می‌شوند. DNPF و PENT دارای حساسیت به ضربه به ترتیب ۲۷۶ cm و ۳۲۰ cm می‌باشند [۱۱ و ۲].

این ترکیبات می‌توانند به‌صورت تنها یا در ترکیب با رقیق‌کننده‌های الاستومر ترموپلاستیک (TPE) بی‌اثر استفاده شوند. رقیق‌کننده‌های TPE برای بهبود خواص فیزیکی (برای مثال قدرت عملکرد) بایندر، به آن اضافه می‌شوند. با این حال، افزایش رقیق‌کننده‌های TPE به بایندر، باعث می‌شود که انرژی واحد حجم (انرژی چگالی) بایندر و در نتیجه کامپوزیت انفجاری کاهش یابد.

ساده‌ترین کامپوزیت‌های حاوی DNPF یا PENT که با یک سوخت فلزی مانند آلومینیوم، منیزیم، بور، هافنیوم، زیرکونیوم یا آلیاژها به صورت پودر یا فلسی مخلوط شده‌اند، شناخته شده هستند. کامپوزیت شامل ۷۳-۸۵ درصد DNPF یا PENT و ۱۵-۲۷ درصد از سوخت فلزی است [۳۷].



شکل ۱۷ - ساختار PENT و DNPF.

۲-۲۶ - نمک‌های پرنرژری

نیتروآزول‌ها می‌توانند با آنیون‌هایی مانند نیترات، پرکلرات و دی‌نیترا مید جفت شوند تا مواد پرنرژری با نقطه ذوب پایین تشکیل

گردد که به آن‌ها اجازه می‌دهد تا به آسانی در دماهای فرآیندی متوسط، ریخته‌گری شوند. نمک‌های پرنرژری اغلب دارای مزایایی از قبیل فشار بخار پایین (بخار سمی کمتر هنگام فرآیندپذیری)، چگالی بالاتر و پایداری حرارتی بهتر نسبت به مولکول‌های غیر یونی می‌باشند [۳۸]. نمک‌های ۱-۲،۲-دی‌آزول، ۳،۱-دی‌آزول، ۴،۲،۱-تری‌آزول، ۳،۲،۱-تری‌آزول، ۱-آمینو-۴،۲،۱-تری‌آزول، ۴-آمینو-۴،۲،۱-تری‌آزول، ۴-متیل-۱-آمینو-۴،۲،۱-تری‌آزول، ۴،۳،۲،۱-تترازول با بازده بالا به‌وسیله واکنش ساده یک‌اکی‌والان آزول و یک اکی‌والان اسید قوی دارای آنیون پرنرژری مطلوب، تولید شده‌اند (شکل ۱۸). نمک‌های نیترات، پرکلرات و دی‌نیترا مید، دارای دماهای ذوب ۷۰-۱۱۰ °C می‌باشند.

مشکلی که این دسته از ترکیبات دارند وجود N-H در آن‌هاست. گروه‌های نیترو منجر به افزایش خصلت اسیدی پروتون هتروسیکل می‌شوند که می‌تواند موجب مشکلاتی در سازگاری و انبساطی این مواد گردد. راه کار متداول برای جلوگیری از خصلت اسیدی و کاهش تمایل به جذب رطوبت N-آکیل‌دار کردن به‌وسیله‌ی متیل‌دار کردن زنجیر آلکیل است که منجر به پایداری بهتر و سازگاری در فرمولاسیون‌های خرج‌های انفجاری می‌گردد. آلکیل‌دار کردن با استفاده از نیترا مین دارای گروه جانبی راه کار جالبی برای اصلاح خواص انرژی‌زایی است، زیرا گروه نیترا مین ممکن است در برهم‌کنش‌های بین مولکولی به‌عنوان پذیرنده و دهنده پیوند هیدروژنی، همچنین برای برهم‌کنش‌های N...O و C...O شرکت کند که موجب چگالی بالاتر در مقایسه با مشتقات متیل‌دار می‌شوند. بوتارو و های‌اسمیت از واکنش جایگزینی هسته‌دوستی ۱، ۳-دی‌کلرو-۲-نیترازا پروپان با نمک‌های پتاسیم آزول‌های نیترودار مواد پرنرژری تهیه نمودند. نیترا مین‌های زنجیر باز حاصل پایداری حرارتی و کارایی انفجاری بالا و حساسیت‌های مختلفی در مقابل ضربه و اصطکاک نشان می‌دهند، اما پیش از تجزیه ذوب می‌شوند. بنابراین عامل نیترا مین بدون اتصال به آزول‌ها می‌بایست وارد شود.

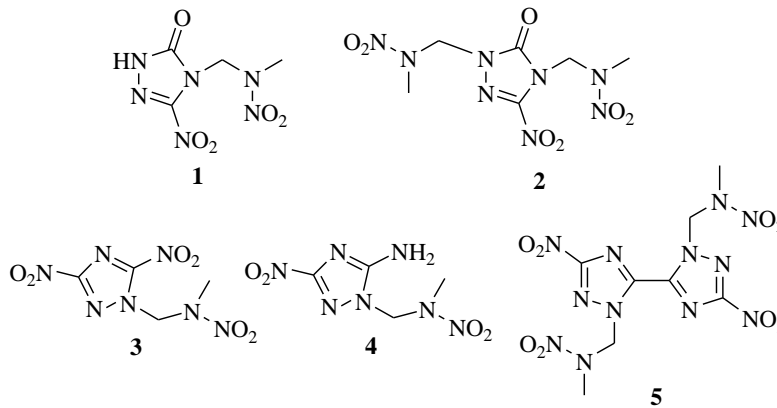
کلاپوتکه و همکاران [۱۱] آزول‌های نیترودار را با آلکیل‌دار کردن عامل N-H با ۱-کلرو-۲-نیترازا پروپان سنتز کردند که قابلیت استفاده به‌عنوان مواد منفجره قابل ذوب ریخته‌گری را دارند (شکل ۱۹). خواص فیزیکی و انرژی‌زایی نیترا مین‌های سنتزی در مقایسه با TNT، DNAN و PETN در جدول (۴) آمده است.



3,4,5-Trinitropyrazolium salts 1,2,4-Triazolium salts 1,2,3-Triazolium salts 1,2,3,4-Tetrazolium salts

X = NO₃⁻, ClO₄⁻, N(NO₂)₂⁻

شکل ۱۸ - ساختار چند نمک پراثری.



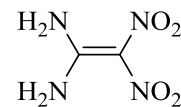
شکل ۱۹ - سنتز آزول‌های نیترودار با آلکیل‌دار کردن عامل N-H به وسیله ی ۱-کلرو-۲-نیترازپروپان.

جدول ۴ - خواص فیزیکی و انرژی‌زایی نیترامین‌های سنتزی در مقایسه با TNT، DNAN و PETN.

PETN	DNAN	TNT	۵	۴	۳	۲	۱	خاصیت
C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	C ₇ H ₆ N ₂ O ₅	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	C ₈ H ₁₀ N ₁₂ O ₈	C ₄ H ₇ N ₇ O ₄	C ₄ H ₅ N ₇ O ₆	C ₆ H ₁₀ N ₈ O ₇	C ₄ H ₆ N ₆ O ₅	فرمول
۳۱۶/۱۳	۱۹۸/۱۳	۲۲۷/۱۳	۴۰۲/۲۵	۲۱۷/۱۵	۲۴۷/۱۳	۳۰۶/۲۰	۲۱۸/۱۳	جرم مولکولی (g/mol)
۳	>۴۰	۱۵	>۴۰	>۴۰	۷	>۴۰	۱۰	حساسیت به ضربه (J)
۶۰	>۳۶۰	>۳۶۰	۲۴۰	۲۵۲	۱۶۰	۹۶	۱۶۰	حساسیت به اصطکاک (J)
۰/۱۹	n.d.	۰/۷	۰/۱۵	۰/۶۰	۰/۱۵	۰/۱۰	۰/۰۲۵	تخلیه الکترواستاتیک (J)
۱۷/۷۲	۱۴/۱۴	۱۸/۵۰	۴۱/۳۹	۴۵/۱۵	۳۹/۶۷	۳۶/۶۰	۳۸/۵۵	محتوی نیتروژن (%)
-۱۰/۱	-۹۶/۹	-۷۴/۰	-۵۱/۷	-۵۵/۳	-۲۹/۱	-۵۲/۳	-۴۴/۰	توازن اکسیژن (%)
۱۴۱	۹۴	۸۱	۲۲۵	۲۰۲	۱۱۷	۱۳۶	-	نقطه ذوب (°C)
۱۶۵	۳۱۵	۳۰۹	۲۲۸	۲۲۴	۱۶۷	۲۱۱	۱۵۱	دمای تجزیه (°C)
۱/۷۸	۱/۵۹	۱/۶۵	۱/۶۶	۱/۶۵	۱/۷۴	۱/۶۶	۱/۶۹	چگالی در دمای محیط (g/cm ³)
-۵۳۴	-۱۷۷	-۵۹	۳۱۱	۱۰۵	۲۱۶	-۵۱	-۷۱	آنتالپی تشکیل محاسبه شده (kJ/mol)
-۱۵۹۴	-۸۱۳	-۱۸۵	۸۶۶	۵۸۶	۹۶۴	-۶۵	-۲۲۹	انرژی تشکیل محاسبه شده (kJ/kg)
۳۹۷۱	۳۰۰۴	۳۴۵۲	۳۴۷۲	۳۲۰۵	۳۹۴۲	۳۲۵۸	۳۲۱۰	دمای انفجار (K)
۳۰۹	۱۶۱	۲۰۷	۲۴۲	۲۳۵	۳۰۵	۲۳۷	۲۴۴	فشار انفجار (kbar)
۸۴۰۴	۶۷۰۵	۷۲۴۱	۷۹۱۹	۷۹۸۳	۸۴۷۱	۷۹۲۵	۷۹۴۱	سرعت انفجار (m/s)
۷۴۳	۶۳۶	۶۳۳	۷۶۴	۸۱۹	۷۵۷	۷۹۸	۷۸۰	حجم گازهای آزاد شده (L/kg)

۲۷-۲-۱۰-۱ دی‌آمینو-۲،۲-دی‌نیتروآتان (DADNE یا FOX-7)

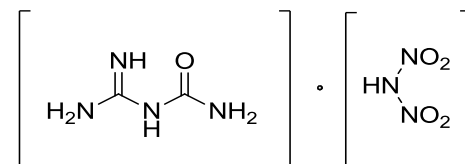
۱،۱-دی‌آمینو-۲،۲-دی‌نیتروآتان (DADNE یا FOX-7) یک ماده منفجره غیرحساس است که اولین بار در سال ۱۹۹۸ توسط سازمان بین‌المللی تحقیقات دفاعی سوئد سنتز گردید (شکل ۲۰) [۳۹]. تولید این ترکیب در مقیاس پایین، هزینه تولید بالایی دارد. با این حال، با مواد آغازین تجاری تولید شده و سنتز آن عوارضی را به دنبال ندارد. تاکنون گزارشی از استفاده از FOX-7 در مقیاس بالا گزارش نشده است و آزمایشات در چندین مرکز تحقیقاتی نظامی ادامه دارد. نیاز به مهمات با حساسیت کم، مهم‌ترین عامل برای آزمایش FOX-7 است [۴۰]. این ترکیب چگالی بلوری g/cm^3 ۱/۸۸۵، سرعت انفجار m/s ۹۰۹۰، فشار انفجار GPa ۳۶/۶، موازنه اکسیژن ۲۱/۶- و حساسیت به ضربه ۱۵۹-۱۲۶ دارد [۳۹].



شکل ۲۰- ساختار ۱،۱-دی‌آمینو-۲،۲-دی‌نیتروآتان.

۲۸-۲-N- گوانیلورا-دی‌نیتراامید (FOX-12 یا GUDN)

N- گوانیلورا-دی‌نیتراامید^۱ (FOX-12 یا GUDN) ماده پرانرژی است (شکل ۲۱) که حساسیت پایین (>350 Nm) داشته و می‌تواند برای پیشرانه‌هایی با آسیب‌پذیری پایین (LOVA)، فرمولاسیون‌های قابل ذوب- ریخته‌گری و مواد منفجره پلیمری به کار می‌رود. چگالی بلوری توده‌ای آن g/cm^3 ۱/۷۵۷۴ گزارش شده است. نمونه‌هایی از مخلوط‌های انفجاری تهیه شده از آن با TNT (۶۰/۴۰) دارای چگالی g/cm^3 ۱/۷۱، سرعت انفجار m/s ۷۶۵۰ و فشار انفجار GPa ۲۳/۳ می‌باشد. پایداری حرارتی این ترکیب قابل مقایسه با RDX و بهتر از ADN است. همچنین عملکرد بالاتری از TNT دارد [۴۳، ۴۲].



شکل ۲۱- ساختار مولکولی N- گوانیلورا-دی‌نیتراامید (FOX-12 یا GUDN).

۲۹-۲- کوکریستال‌های پرانرژی قابل ذوب- ریخته‌گری

بنیون و همکاران [۴۴] کوکریستال قابل ذوب- ریخته‌گری ۳، ۴- دی‌آمینوفورازان (DAF) و ۴- آمینو-۳-۵-دی‌نیتروپیرازول (ADNP) با نسبت استوکیومتری ۱:۱ را گزارش کردند. تشکیل این کوکریستال به‌وسیله‌ی پیوند هیدروژنی بین گروه‌های آمینی DAF و گروه‌های نیترو ADNP صورت می‌گیرد. علاوه‌براین، پایداری فاز مذاب، ریخته‌گری

مولکول ADNP را که به لحاظ حرارتی ناپایدار است را امکان‌پذیر می‌نماید. ADNP دارای چگالی بالا ($1/9 g/cm^3$) و حساسیت پایین به ضربه است، اما پایداری حرارتی ضعیفی دارد و در دمای $180^\circ C$ همراه با تجزیه شدن ذوب می‌گردد. خواص حرارتی ضعیف ADNP با افزایش کوفورمر^۲ بهبود می‌یابد. کوفورمر می‌تواند شبکه پیوند هیدروژنی را تغییر دهد و ADNP را در حالت مذاب پایدار نماید. به همین دلیل DAF به‌عنوان کوفورمر انرژی‌زا انتخاب شده است. این ترکیب چگالی نسبتاً پایین ($1/6 g/cm^3$) و توازن اکسیژن ($-7/80$) مشابه TNT ($-7/74$) دارد که در مجموع موجب کارایی متوسطی می‌شود. افزایش مقادیر کمی DAF به فرمولاسیون‌ها نشان داده است که سرعت سوزش و شاخص فشار تغییر می‌یابد. خواص حرارتی DFA، نقطه ذوب $180^\circ C$ و دمای تجزیه $250^\circ C$ ، نشان می‌دهد که این ماده کاربرد بالقوه به‌عنوان ماده قابل ذوب- ریخته‌گری دارد، اما خواص عملکردی آن نیاز به بهبود از طریق فرمولاسیون یا کوکریستال نمودن با ماده‌ای دارای چگالی بالا/اغنی از اکسیژن می‌باشد تا ماده منفجره‌ای با عملکرد بالا تولید کند. چگالی کوکریستال حاصل g/cm^3 ۱/۷۷۵ در دمای K ۸۵ گزارش شده است.

کوکریستال DAFF/ADNP پیش‌بینی می‌شود عملکرد بالایی (سرعت انفجار m/s ۷۷۸۳ و فشار انفجار GPa ۲۴/۸۳۷) داشته باشد که بین عملکرد هر دو جزء بوده و از خواص DAF (سرعت انفجار m/s ۷۵۰۲ و فشار انفجار GPa ۲۰/۸۳۵) پیشی می‌گیرد. به‌طور قابل توجهی این عملکرد بهتر از متداول‌ترین ماده قابل ذوب- ریخته‌گری TNT (سرعت انفجار m/s ۷۰۷۹ و فشار انفجار GPa ۱۹/۹۶۷) است. کوکریستال کردن ADNP و DAF، ترکیب انفجاری را به وجود می‌آورد که دارای عملکرد بالا، غیرحساس به ضربه و خواص حرارتی است که آن را کاندید مناسبی برای ماده پرانرژی قابل ذوب- ریخته‌گری غیرحساس می‌نماید.

۳- نتیجه‌گیری

فناوری فعلی ذوب-ریخته‌گری براساس ترکیبات پرانرژی TNT، DNAN، TNAZ و ADN می‌باشد. یک ماده منفجره قابل ذوب- ریخته‌گری ایده‌آل و فرمولاسیون‌های آن دارای خصوصیات از قبیل؛ نقطه ذوب $120-70^\circ C$ ، فشار بخار پایین (سمیت استنشاقی کم)، فاصله‌ی دمایی کافی بین نقطه ذوب و شروع تجزیه شیمیایی، عدم فشردگی و ترک خوردگی در هنگام خنک‌سازی، عدم جدایی از پوسته یا پوشش، چگالی بالاتر و کارایی انفجاری بهتر، عدم انفجار زودرس و سنتز سبز می‌باشند. تراوش، تغییر حجم بالا از مایع به جامد، خنک‌کنندگی زیاد، رشد برگشت‌ناپذیر و حساسیت غیرقابل پیش‌بینی، از جمله معایب فرمولاسیون‌های مواد ذوب-ریخته‌گری موجود می‌باشد. جایگزین‌هایی برای این دسته از ترکیبات انفجاری برای بهبود عملکرد، حساسیت و خواص فرمولاسیون‌های موجود تهیه و گزارش شده است.

مراجع

- [1] Klapötke, T. M.; Penger, A.; Pflüger, C.; Stierstorfer, J. "Melt-cast Materials: Combining the Advantages of Highly Nitrated Azoles and Open-chain Nitramines, New"; J. Chem. 2016, 40, 6059-6069.
- [2] Kohler, J.; Meyer, R. "Explosive Materials"; Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [3] Ravi, P.; Badgujar, D. M.; Gore, G. M.; Tewari, S. P.; Sikder, A. K. "Review on Melt Cast Explosives"; Propellants Explos. Pyrotech. 2011, 36, 393-403.
- [4] Beanard, P. W.; Fouche, F. C.; Bezuidenhout, H. C. "Less Sensitive TNT-based Formulations"; Australian Explosive Ordnance Symposium (Parari-1997), Canberra, Australia, November 12-14, 1997.
- [5] "Military Explosives", TM 9-1300-214, Headquarters Department of the Army Washington, D.C., 1990
- [6] Cooper, P. W. "Explosives Engineering"; Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [7] Zeman, S.; Elbeih, A. "Characteristics of Melt Cast Compositions Based on *cis*-1,3,4,6-Tetranitrooctahydro Imidazo-[4,5 d]Imidazole (BCHMX)/TNT"; Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2014, 11, 501-513.
- [8] Klasovity', D.; Zeman, S.; Růžička, A.; Jungová, M.; Roháč, M. "*cis*-1,3,4,6-Tetranitrooctahydro Imidazo-[4,5-d]Imidazole (BCHMX), Its Properties and Initiation Reactivity"; J. Hazard. Mater. 2009, 164, 954-961.
- [9] Vijayalakshmi, R.; Radhakrishnan, S.; Shitole, P.; Pawar, S.; Mishra, V. S.; Garg, R. K.; Talawar, M. B.; Sikder, A. K. "Spherical 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) based Melt-cast Compositions: Heralding a New Era of Shock Insensitive Energetic Materials"; RSC Adv. 2015, 5, 2046-2069.
- [10] Wienhaus, H.; Ziehl, H. "Catalytic Replacement of Nitrogen by Hydrogen in Diazo- and Triazo-(azido-) Connections"; Chem. Ber. 1932, 65, 1461-1467.
- [11] Agrawal, J. P. "High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [12] Millar, R. W.; Paul, N. C.; H. Richards D.; Bunyan, P.; Golding, P.; Rowley, J. A. "Tris-X", A New High Energy Polynitramine Explosive: Synthesis using Dinitrogen Pentoxide (N₂O₅) Technology, Characterization, and Thermal Stability and Hazard Assessment"; Propellants Explos. Pyrotech. 1993, 18, 55-61.
- [13] Coburn, M. D. "N², N⁴, N⁶-Tripicryl melamine"; US Patent 3,414,570, 1968.
- [14] Homewood, R. H.; Krukons, V. J.; Loszewski, R. C. "Safe Explosive Containing Dicyanofuraxane and Method"; US Patent 3,832,249, 1974.
- [15] Zhang, Y.; Zhou, C.; Wang, B.; Zhou, Y.; Xu, K.; Jia, S.; Zhao, F. "Synthesis and Characteristics of Bis(Nitrofurazano)furazan (BNFF), an Insensitive Material with High Energy-Density"; Propellants Explos. Pyrotech. 2014, 39, 809-814.
- [16] Tsyshevsky, R.; Pagoria, P.; Zhang, M.; Racoveanu, A.; DeHope, A.; Parrish, D.; Kuklja, M. M. "Searching for Low-Sensitivity Cast-Melt High-Energy-Density Materials: Synthesis, Characterization, and Decomposition Kinetics of 3,4-Bis(4-Nitro-1,2,5-Oxadiazol-3-yl)-1,2,5-Oxadiazole-2-Oxide"; J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 3509-3521.
- [17] Stepanov, A. I.; Dashko, D. V.; Astrat'ev, A. A. "3,4-Bis(4'-Nitrofurazan-3'-yl)Furoxan: A Melt Cast Powerful Explosive and a Valuable Building Block in 1,2,5-Oxadiazole Chemistry"; Cent. Eur. J. Chem. 2012, 9, 329-342.
- [18] Dalinger, I. L.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Sheremetev, A. B., "Novel Melt-Castable Energetic Pyrazole: A Pyrazolyl-Furazan Framework Bearing Five Nitro Groups"; Propellants Explos. Pyrotech. 2016, 41, 789-792.
- [19] Ma, Q.; Lu, Z.; Liao, L.; Huang, J.; Liu, D.; Li, J.; Fan, G. "5,6-Di(2-Fluoro-2,2-Dinitroethoxy)Furazano[3,4-b]Pyrazine: A High Performance Melt-Cast Energetic Material and Its Polycrystalline Properties"; RSC Adv. 2017, 7, 38844-38852.
- [20] Yi, Q.; Liang, D.; Ma, Q.; Huang, M.; Tan, B.; Liu, Y.; Chi, Y. "Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Behavior of 3-(4-Aminofurazan-3-yl)-4-(4-Nitrofurazan-3-yl)Furazan (ANTF)"; Propellants Explos. Pyrotech. 2016, 41, 906 - 911.
- [21] Xu, Y.; Shen, C.; Lin, Q.; Wang, P.; Jiang, C.; Lu, M. "1-Nitro-2-trinitromethyl Substituted Imidazoles: A New Family of High Performance Energetic Materials."; J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 17791-17800.
- [22] Tang, Y.; He, C.; Gao, H.; Shreeve, J. M. "Energized Nitro-Substituted Azoles through Ether Bridges"; J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 15576-15582.
- [23] Ma, Q.; Gu, H.; Huang, J.; Liu, D.; Li, J.; Fan, G. "Synthesis and Characterization of New Melt-Cast Energetic Salts: Dipotassium and Diaminoguanidinium *N,N'*-Dinitro-*N,N'*-Bis(3-Dinitromethyl-Furazanate-4-yl) Methylenediamine. "; Propellants Explos. Pyrotech. 2018, 43, 90-95.
- [24] Yin, C.; Li, J.; Zhang, G.; Zhang, Z.; Ma, Q.; Wang, J.; Wang, S. "Design and Synthesis of Energetic Materials towards Versatile Applications by *N*-Trinitromethyl and *N*-Nitromethyl Functionalization of Nitroimidazoles"; Chem. Plus Chem. 2018, 83, 787-796.
- [25] Cho, J. R.; Kim, K. J.; Cho, S. G.; Kim, J. K. "Synthesis and Characterization of 1-Methyl-2,4,5-Trinitroimidazole (MTNI)", J. Heterocycl. Chem. 2002, 39, 141-147.
- [26] Janssen, J. W. A. M.; Koeners, H. J.; Kruse, C. G.; Habraken, C. L. "Pyrazoles. XII. Preparation of 3(5)-Nitropyrazoles by Thermal Rearrangement of *N*-Nitropyrazoles"; J. Org. Chem. 1973, 38, 1777-1782.
- [27] Vingradov, V. M.; Cherkasova, T. I.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. "Nitropyrazoles"; Russ. Chem. Bull. 1993, 42, 1552 -1554.
- [28] Bragin, A.; Pivkina, A.; Muravyev, N.; Monogarov, K.; Gryzlova, O.; Shkineva, T.; Dalinger, I. "Thermal Decomposition of Nitropyrazoles"; Phys. Procedia, 2015, 72, 358-361.
- [29] Herve, G.; Roussel, C.; Graindorg, H. "Selective Preparation of 3,4,5-Trinitro-1*H*-pyrazole: A Stable All-Carbon-Nitrated Arene"; Angew. Chem. Int Ed. 2010, 49, 3177-3181.

- [30] Agrawal, J. P.; Hodgson, R. D. "Organic Chemistry of Explosives"; Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [31] Archibald, T. G.; Gilardi, R.; Baum, K.; George, C. "Synthesis and X-ray Crystal Structure of 1,3,3-Trinitroazetidene"; *J. Org. Chem.* 1990, 55, 2920–2924
- [32] Jalový, Z.; Zeman, S.; Sućeska, M.; Vávra, P.; Dudek, K.; Rajić, M. "1,3,3-Trinitroazetidene (TNAZ). Part I. Syntheses and Properties"; *J. Energ. Mater.* 2001, 19, 219-239.
- [33] Sikder, N.; Sikder, A. K.; Bulakh, N. R.; Gandh, B. R. "1,3,3-Trinitroazetidene (TNAZ), a Melt-Cast Explosive: Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour"; *J. Hazard. Mater.* 2004, 113, 35-43.
- [34] Venkatachalam, S.; Santhosh, G.; Ninan, K. N. "An Overview on the Synthetic Routes and Properties of Ammonium Dinitramide (ADN) and other Dinitramide Salts"; *Propellants Explos. Pyrotech.* 2004, 29, 178-187.
- [35] Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Naud, D. L.; Parrish, D. "Synthesis of an Energetic Nitrate Ester"; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 8307–8309.
- [36] Altenburg, T.; Klapçtke, T. M.; Penger, A. "Primary Nitramines Related to Nitroglycerine: 1-Nitramino-2,3-dinitroxypropane and 1,2,3-Trinitraminopropane"; *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* 2010, 6, 255–276.
- [37] Baroody, E. E.; Gotzmer, C.; Adolph, H. G. "Energetic Melt Cast Explosives"; U.S. Patent 5,949,016, 1999.
- [38] Drake, G. W.; Hawkins, T.; Brand, A.; Hall, L.; Mckay, M.; Vij, A.; Ismail, I. "Energetic, Low-Melting Salts of Simple Heterocycles"; *Propellants Explos. Pyrotech.* 2003, 28, 174 –180.
- [39] Latypov, N.; Bergman, J.; Langlet, A.; Wellmar, U.; Bemm, U. "Synthesis and Reactions of 1,1-Diamino-2,2-Dinitroethylene"; *Tetrahedron*, 1998, 54, 11525-11536.
- [40] Mishra, V. S.; Vadali, S. R.; Garg, R. K.; Joshi, V. S.; Wasnik, R. D.; Asthana, S. "Studies on FOX-7 Based Melt-Cast High Explosives Formulations"; *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* 2013, 10, 569-580
- [41] Trzciński, W. A.; Belaada, A. "1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (DADNE, FOX-7) – Properties and Formulations"; *Cent. Eur. J. Chem.* 2016, 13, 527-544
- [42] Zhao, F. –Q.; Chen, P.; Yuan, H. –A.; Gao, S. –L.; Hu, R. –Z.; Shi, Q. –Z. "Thermochemical Properties and Non-isothermal Decomposition Reaction Kinetics of N-Guanylurea Dinitramide (GUDN)"; *Chin. J. Chem.* 2004, 22, 136-141
- [43] Badgajar, D.; Talawar, M. "Thermal Analysis and Sensitivity Studies on Guanylurea Dinitramide (GUDN or FOX-12) Based Melt Cast Explosive Formulations"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2017, 14, 296-303.
- [44] Bennion, J. C.; Siddiqia, Z. R.; Matzger, A. J. "A Melt Castable Energetic Cocrystal"; *Chem. Commun.* 2017, 53, 6065-6068.