

## بررسی تأثیر نرم کننده پراثرشی مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم بر خواص حرارتی نیتروسولوز

رضا فارغی علمداری<sup>۱\*</sup>، سید امان الله موسوی ندوشن<sup>۲</sup>، نگار ذکری<sup>۳</sup>

۱- استاد، ۲- دانشجوی دکتری، ۳- دکترای دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۱۴۰۰/۰۱/۱۹، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۹)

### چکیده

در این مقاله تأثیر یک نمونه نرم کننده پراثرشی مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم (ILP) بر سینتیک تخریب نیتروسولوز، که جزء اصلی پیشرانه‌های جامد دویا پیه است، بررسی شده است. جهت مقایسه، نرم کننده دی اتیل فتالات، که ساختاری شبیه به این ترکیب دارد، نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی انرژی تیک بودن نرم کننده مایع یونی، نرم کننده‌های ILP و DEP مورد آنتالپی احتراق قرار گرفتند که آنتالپی احتراق برای آن‌ها به ترتیب برابر با  $7269 \pm 1\%$  و  $5468 \pm 1\%$  cal/g بود. در ادامه از ترکیب نیتروسولوز خالص و همچنین نیتروسولوز آمیخته با ۲۰ درصد وزنی از نرم کننده‌های مایع یونی پراثرشی و DEP در سرعت‌های حرارت دهی مختلف مورد آزمون وزن سنجی حرارتی قرار گرفتند. برای بررسی سازگاری نرم کننده‌های مورد استفاده در این پژوهش از آنالیزهای حرارتی (DSC) استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون‌های DSC برای مخلوط‌های ۲۰ درصد از نرم کننده و نیتروسولوز نشان داد که NC با نرم کننده‌های DEP و ILP سازگاری خوبی داشته و نرم کننده ILP اثر نرم کنندگی بهتری را دارد چرا که دمای شیشه‌ای توسط این ترکیب کاهش بیشتری داشت. با استفاده از روش‌های سینتیکی کسینجر، استارینک و فلین-وال اوزاوا (OFW)، انرژی فعال‌سازی، ثابت سرعت واکنش، پارامترهای ترمودینامیکی و سایر پارامترهای حرارتی نمونه‌های نیتروسولوز خالص با محتوای نیتروژن ۱۲٪ و نمونه‌های آمیزه نیتروسولوز با ۲۰ درصد وزنی از DEP و ILP نیز محاسبه و با یکدیگر مقایسه شد. نتایج محاسبه شده به روش‌های مختلف تطابق خوبی با یکدیگر داشتند. نتایج حاصل از محاسبات نشان داد که نرم کننده ILP تغییر زیادی در کاهش دمای بحرانی انفجار حرارتی ایجاد نکرده است. انرژی فعال‌سازی آغاز تخریب ( $\alpha = 0.5$ ) با استفاده از روش فلین-وال اوزاوا برای نیتروسولوز خالص  $145.62$  kJ/mol، برای آمیزه NC-DEP برابر با  $139.09$  kJ/mol و برای آمیزه NC-ILP برابر با  $119.36$  kJ/mol بود.

واژه‌های کلیدی: نیتروسولوز، نرم کننده DEP، نرم کننده پراثرشی مایع یونی، سینتیک تخریب، انرژی فعال‌سازی، دمای بحرانی انفجار گرمایی.

### Investigation of Energetic Imidazolium Ionic Liquid Plasticizer Effect on the Thermal Properties of Nitrocellulose

R. Fareghi-Alamdari\*, S. A. Mousavi Nodoushan, N. Zekri

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 04/08/2021, Accepted: 05/09/2021)

#### Abstract

In this paper, the effect of an energetic imidazolium ionic liquid plasticizer (ILP) on the degradation kinetics of nitrocellulose, which is an important component of double based solid propellants, is investigated. For better comparison, diethyl phthalate (DEP) plasticizer, which has a structure similar to ILP, was also evaluated. Heat of combustion analysis was performed to evaluate the energetic ILP plasticizer. Enthalpy of combustion for synthesized ILP and DEP plasticizers were respectively  $7269 \pm 1\%$  and  $5468 \pm 1\%$  cal/g. Then thermal analysis was performed for NC and NC/Plasticizer blends with 20% by weight of ILP and DEP plasticizers at different heating rates. In this study, DSC analysis was used to evaluate the compatibility of plasticizers with NC. The results of DSC analysis for NC/plasticizer blends showed that NC is well compatible with DEP and ILP plasticizers. The ILP plasticizer was more compatible with NC because its glass temperature was lower. Calculated activation energy, reaction rate constant, thermodynamic parameters and other thermal parameters of NC with 12% nitrogen content and NC/plasticier blended by Kissinger, Starink and Ozawa Flynn-Wall (OFW) kinetic methods. The calculated results were in good agreement with each other in different methods. The results of the calculations showed that the ILP plasticizer did not cause much change in reducing the Critical temperature for the thermal explosion. Degradation activation energy ( $\alpha = 0.5$ ) using the Ozawa Flynn-Wall method for pure NC, NC-DEP and NC-ILP blends ILP were respectively 145.62, 139.09 and 119.36 kJ/mol.

**Keywords:** Nitrocellulose, DEP plasticizer, Energetic Ionic Liquid Plasticizer, Degradation Kinetics, Activation Energy, Critical Temperature for the Thermal Explosion.

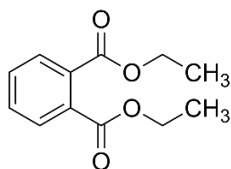
## ۱- مقدمه

یافت. بنابراین سرعت واکنش با افزایش دما به صورت نمایی با افزایش دما افزایش می‌یابد [۴].

روش‌های محاسباتی جهت بررسی خواص حرارتی به دو گروه کلی طبقه بندی می‌شوند که هم برای بررسی‌های هم‌دما و هم غیرهم‌دما کاربرد دارند. این دو گروه شامل روش‌های وابسته به مدل<sup>۲</sup> و روش‌های مستقل از مدل<sup>۳</sup> می‌شوند [۵ و ۶].

در روش‌های وابسته به مدل، مدل‌های مختلف موجود بر روی داده‌های حاصل از آنالیز حرارتی برازش می‌شوند و مدلی که نزدیک‌ترین داده را ایجاد می‌کند، به عنوان مدل واکنش انتخاب می‌شود [۸-۵]. اما در روش‌های مستقل از مدل، برای محاسبه انرژی فعال‌سازی، نیازی به داشتن مدل واکنش نیست زیرا مدل واکنش و فاکتور فرکانس در عرض از مبدأ نمودارهای حاصل از روش‌های مستقل از مدل قرار گرفته‌اند. در کل، روش‌های مستقل از مدل، نسبت به روش‌های وابسته به مدل، اطلاعات دقیق‌تری در مورد انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس واکنش می‌دهند، چرا که در این روش از چندین سرعت حرارتی مختلف استفاده می‌شود [۵، ۹ و ۱۰].

نیتروسولوز به خاطر ساختار الیافی که دارد جهت استفاده در ساختار پلیمری سوخت به نرم کننده نیاز دارد. برای این منظور از نیتروگلیسرین استفاده می‌شود که خود این ترکیب علاوه بر افزایش فرآیندپذیری سوخت، به دلیل داشتن انرژی بالا به ارتقای انرژی سوخت هم کمک می‌کند. البته برای افزایش فرآیندپذیری نیاز به استفاده از نرم کننده‌های دیگر است که عمدتاً نرم کننده‌های فتالاتی خنثی کارکرد خوبی را از خود نشان می‌دهند [۱، ۱۱ و ۱۲]. در این مقاله به بررسی تأثیر یک نمونه نرم کننده پراثری مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم (ILP<sup>۴</sup>) بر سینتیک تخریب نیتروسولوز پرداخته می‌شود. با توجه به ساختار فتالاتی این نرم کننده برای ارزیابی و مقایسه بهتر، از میان نرم کننده‌های فتالاتی ترکیب دی اتیل فتالات (DEP) که در صنایع نظامی کاربرد فراوانی دارد نیز انتخاب شد و مورد ارزیابی قرار گرفت. ساختار این دو نرم کننده (ILP و DEP) در شکل‌های (۱ و ۲) آورده شده است. جرم مولکولی و گرانی نرم کننده پراثری مایع یونی ILP به ترتیب برابر با  $478/524 \text{ g/cm}^3$  و  $905 \text{ cp}$  می‌باشد. در این تحقیق جهت بررسی سینتیک تخریب NC خالص و آمیزه نرم کننده و NC از روش‌های مستقل از مدل استفاده شده است.



شکل ۱- دی اتیل فتالات (DEP).

پیشرانده‌های جامد دو پایه شامل نیتروسولوز به عنوان یک پلیمر انرژی‌زا و نیتروگلیسرین به عنوان یک نرم کننده پراثری می‌باشند [۱]. در پیشرانده‌های جامد دو پایه، عناصر اکسند و کاهنده (کربن، هیدروژن و اکسیژن) در یک واحد مولکولی وجود دارند و بنابراین به عنوان پیشرانده‌های هموزن شناخته می‌شوند. در فرآیند تولید این پیشرانده‌ها از آنجایی که نیتروسولوز یک ترکیب الیافی است و تبدیل آن به صورت پیشرانده مشکل می‌باشد، بنابراین برای ایجاد حالت فرم‌پذیری و تولید از نرم کننده<sup>۱</sup> استفاده می‌شود. نرم کننده‌ها اصولاً موادی هستند که جهت تسریع پدیده ژلاتینی شدن طراحی شده‌اند و باعث تسهیل در عملیات تولید پیشرانده می‌شوند [۱ و ۲].

استفاده از نرم کننده‌ها در فرمولاسیون پیشرانده‌های جامد دوپایه به دلیل بهبود فرآیند پذیری و بهبود خواص ویژه کاربری اجتناب ناپذیر است. به طور معمول افزایش نرم کننده باعث افزایش انعطاف پذیری، کاهش گرانی، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و در نهایت تسهیل فرآیند تولید می‌شود.

از سوی دیگر کارایی و تأثیر نرم کننده در میزان پایداری حرارتی و سینتیک تخریب حرارتی آمیزه‌های پلیمری پراثری نرم شده جهت استفاده در پیشرانده‌های جامد دو پایه نیز بسیار حائز اهمیت است [۳ و ۴]. دلایل زیادی برای اینکه چرا سازوکار و سینتیک واکنش تجزیه حرارتی مواد پراثری از اهمیت بالایی برخوردار است، وجود دارد. نرخ تجزیه حرارتی به همان اندازه که بر کیفیت مواد پراثری و زمان نگهداری آن مؤثر است، بر پتانسیل خطر حرارتی ترکیب نیز تأثیرگذار است. به منظور پیش‌بینی دقیق زمان نگهداری و پتانسیل خطر مواد پراثری، سازوکار تجزیه واقعی و ثابت سینتیکی باید شناخته شود. از دیدگاه ایمنی، مقدار انرژی فعال‌سازی از این جهت می‌تواند حائز اهمیت باشد که نشان دهنده حساسیت یک ترکیب به آغاز ناخواسته است یا به عبارتی، هر چه انرژی فعال‌سازی ترکیبی کمتر باشد، آغاز این ماده آسان‌تر است و در نتیجه سریع‌تر می‌تواند موجب بروز واکنش‌های ناخواسته شده و خطرناک شود. انرژی فعال‌سازی به عنوان حداقل انرژی لازم که برای آغاز واکنش شیمیایی لازم است تعریف می‌شود. بنابراین، انرژی فعال‌سازی بیانگر مقدار انرژی مورد نیاز جهت آغازگری ماده و تبدیل آن به یک حالت برانگیخته است [۵-۸].

در حالت برانگیخته، واکنش برای تشکیل محصولات با آزادسازی مقدار قابل توجهی انرژی به همراه یک واکنش گرمازا پیش می‌رود. سرعت واکنش توسط مقدار انرژی فعال‌سازی و دمایی که واکنش اتفاق می‌افتد تعیین می‌شود. همان‌طور که دمای واکنش افزایش یابد، تعداد مولکول‌های شرکت کننده در واکنش به‌طور نمایی افزایش خواهند

دهنده محتوای انرژی است [۱۴ و ۱۵]. ایمپالس ویژه پیشراندهای جامد به محتوای انرژی هر یک از اجزای آن بستگی دارد و افزایش محتوای هر یک از اجزای پیشرانده در نهایت سبب افزایش انرژی پیشرانده می‌گردد.

جهت بررسی انرژی‌تیک بودن نرم کننده پر انرژی مایع یونی ILP آزمون آنتالپی احتراق انجام پذیرفت. برای مقایسه بهتر از نرم کننده DEP نیز این آزمون انجام پذیرفت. مقادیر آنتالپی احتراق برای نرم کننده ILP و DEP به ترتیب برابر با  $7269 \pm 1\%$  cal/g و  $5468 \pm 1\%$  cal/g بود. نتایج حاصل از این آزمون نشان داد که آنتالپی احتراق نرم کننده ILP بالاتر از DEP می‌باشد که این امر ناشی از انرژی بیشتر این نرم کننده نسبت به DEP است. وجود عناصر اکسیژن و نیتروژن در ساختار نرم کننده ILP باعث می‌شود تا محتوای انرژی آن افزایش یابد.

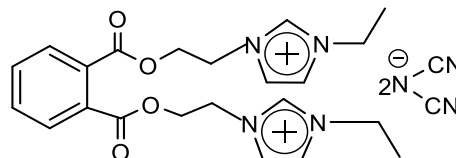
### ۲-۳- بررسی سازگاری نرم کننده‌ها

یکی از سازوکارهای عملکردی نرم کننده‌ها، ایجاد فاصله بین زنجیرهای پلیمر با قرار گرفتن نرم کننده بین زنجیرهاست. زمانی که این پدیده رخ می‌دهد زنجیرها راحت‌تر روی یکدیگر می‌لغزند. این امر سبب می‌شود تا بافت پلیمری نسبت به زمانی که فاقد نرم کننده است در دمای پایین‌تری قادر به حرکت باشد.

نرم کننده‌ها در نهایت باعث افزایش حجم آزاد و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شوند. نرم کننده و پلیمر هر یک به صورت خالص یک مقدار دمای انتقال شیشه‌ای دارند و در صورتی که نرم کننده با پلیمر سازگاری داشته باشد برای آمیزه نرم کننده و پلیمر یک دمای انتقال شیشه‌ای دیده می‌شود. در صورتی که برای این آمیزه دو دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شود، بدین معنا است که پلیمر و نرم کننده سازگاری کامل با یکدیگر ندارد. در حالتی که برای آمیزه نرم کننده و پلیمر دو دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شود، هر چه اختلاف دمایی دو دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شده کمتر باشد نشان دهنده سازگاری بیشتر است [۱۶].

جهت بررسی سازگاری دمای انتقال شیشه‌ای آمیزه، در ابتدا به بررسی نیتروسولولز از نظر دمای انتقال شیشه‌ای پرداخته می‌شود. در شکل (۳) منحنی DSC از نمونه NC خالص مورد مطالعه با سرعت حرارت‌دهی ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه نشان داده شده است.

همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌گردد، پیک گرمای مرتبط با تخریب حرارتی نیتروسولولز مورد مطالعه در این پروژه که از دمای حدود ۱۶۵ درجه سلسیوس با شیب بسیار ملایمی آغاز شده است، دمای انتقال شیشه‌ای و همچنین دمای ذوب نیتروسولولز را پوشانده است [۱۷]. در آزمون DSC به دلیل انرژی بالای تخریب NC و شروع تخریب جزئی نیتروسولولز در دماهای پایین‌تر، دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب NC همپوشانی کرده (به دلیل پیک پهن گرمای تخریب) و مشاهده نمی‌شوند [۱۷]. در مراجع دمای انتقال شیشه‌ای نیتروسولولز بین ۱۷۴ تا ۱۷۶ درجه سلسیوس (توسط آزمون



شکل ۲- نرم کننده پراثری مایع یونی (ILP)  
3,3'-((phthaloylbis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(1-ethyl-1H-imidazol-3-ium) dicyanamide [۱۳].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه و دستگاه

در این تحقیق از حلال استون ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> جهت ساخت نمونه‌ها استفاده شد. نیتروسولولز تجاری با محتوای نیتروژن ۱۲٪ و دی-اتیل فتالات با خلوص صنعتی مورد استفاده در این تحقیق نیز از صنایع دفاعی تهیه گردید. نرم کننده ILP مطابق با مرجع [۱۳] سنتز شد. دستگاه‌های DSC و TGA مورد استفاده در این پژوهش به ترتیب مدل 200F3 ساخت شرکت NETZSCH و مدل Pyris ساخت شرکت Perkin Elmer انگلیس بود. انجام آزمون DSC و TGA تحت گاز نیتروژن و در سرعت‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه انجام پذیرفت. آزمون آنتالپی احتراق توسط دستگاه PARR6100 ساخت آلمان و در محیط اکسیژن در فشار ۳۰ بار انجام پذیرفت.

### ۲-۲- تهیه آمیزه‌های نیتروسولولز - نرم کننده

جهت بررسی تأثیر نرم کننده بر خواص حرارتی نیتروسولولز، مخلوط نرم کننده و NC به روش حلالی تهیه شد. به منظور تهیه آمیزه‌های نیتروسولولز در دمای محیط ابتدا مقدار مورد نظر از نیتروسولولز با ۵ میلی‌لیتر از استن مخلوط گردید تا امکان اختلاط آن با نرم کننده فراهم شود. سپس مقدار مورد نظر (۲۰ درصد وزنی) از نرم کننده به مخلوط نیتروسولولز و استن اضافه گردید تا آمیزه‌های نیتروسولولز - نرم کننده - استن تهیه شود. لازم به ذکر است که پس از اختلاط کامل اجزاء، نمونه‌های تهیه شده حاوی حلال به مدت ۱ ساعت در خلأ و ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس برای تبخیر استن و رطوبت قرار داده شدند. در نهایت آمیزه نرم کننده و NC با ترکیب درصد وزنی ۲۰ درصد از نرم کننده و عاری از استن و رطوبت ایجاد شد. جهت مقایسه و بررسی هر چه دقیق‌تر و مقایسه میزان تأثیر نرم کننده IL-E و DEP بر خواص حرارتی نیتروسولولز، آزمون‌های TGA برای نیتروسولولز خالص نیز انجام پذیرفت.

## ۳- نتایج و بحث

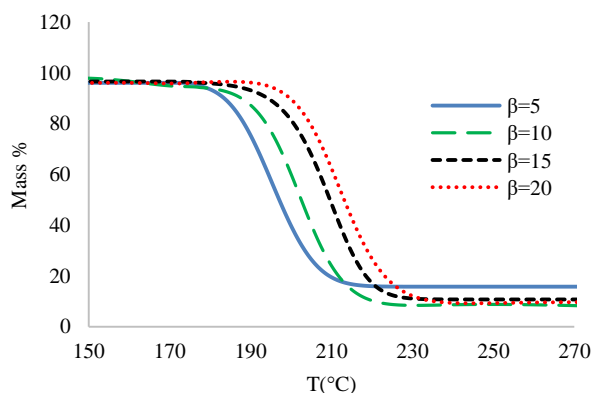
### ۳-۱- آنتالپی احتراق نرم کننده انرژی‌تیک مایع یونی

آنتالپی احتراق یک پارامتر مهم برای پیشرانده است که در نهایت نشان

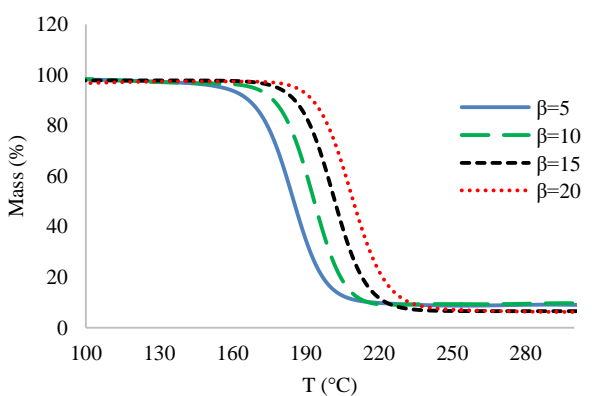
بر اساس نتایج آزمون DSC می‌توان بیان کرد که نرم کننده پراثرژی مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم (ILP) نسبت به DEP دمای انتقال شیشه‌ای نیتروسولولز را بیشتر کاهش داده است. این مشاهده نشان از سازگاری مناسب نرم کننده مایع یونی با نیتروسولولز دارد. تفاوت در ساختار نرم کننده می‌تواند به دلایل و روش‌های متفاوتی همچون ایجاد حجم آزاد از طریق طول گروه، میزان صلب بودن و چرخش و امتزاج پذیری و لغزش راحت‌تر گروه‌های انتهایی نرم کننده که در مجاورت زنجیرهای نیتروسولولز قرار می‌گیرند بر روی حرکت آسان‌تر زنجیرهای نیتروسولولز اثرگذار باشد [۲۱-۱۸]. در نتیجه سهولت حرکت زنجیرهای نیتروسولولز، دمای انتقال شیشه‌ای آمیزه نیز کاهش می‌یابد. علاوه بر این مشاهده یک عدد برای دمای شیشه‌ای شدن نشان از سازگاری نرم کننده‌های مورد بررسی است [۲۱-۱۸].

### ۳-۳- آزمون‌های وزن سنجی حرارتی (TGA)

جهت بررسی تأثیر نرم کننده‌های مورد نظر بر خواص حرارتی نیتروسولولز و انجام محاسبات سنتیکی تخریب، آزمون‌های وزن سنجی حرارتی در سرعت‌های حرارتی ۵، ۱۰، ۱۵، و ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه برای نمونه‌های نیتروسولولز خالص و آمیزه‌های نرم کننده و NC انجام پذیرفت. نتایج این آزمون‌ها در شکل‌های (۷-۵) آورده شده است.

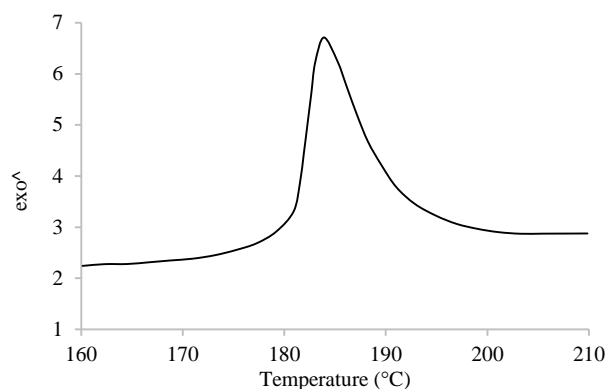


شکل ۵- منحنی TGA نیتروسولولز خالص با سرعت‌های حرارتی مختلف.



شکل ۶- منحنی TGA آمیزه NC-DEP با سرعت‌های حرارتی مختلف.

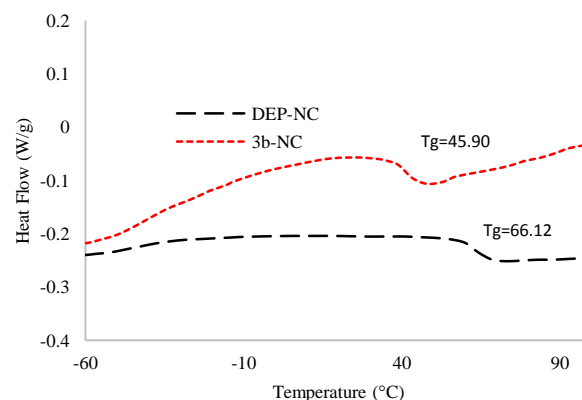
DMTA) گزارش شده است [۱۸]. از سوی دیگر انتظار می‌رود با کاهش دمای انتقال شیشه‌ای در آمیزه‌های نرم شده نیتروسولولز، بتوان به کمک آزمون DSC، دمای انتقال شیشه‌ای آمیزه نرم شده مورد مطالعه را بررسی نمود.



شکل ۳- منحنی DSC از نمونه خالص NC با سرعت حرارتی ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه.

در شکل (۴) منحنی‌های DSC از آمیزه‌های نیتروسولولز با نرم کننده‌های مایع یونی ILP و DEP با محتوای ۲۰ درصد از نرم کننده با سرعت حرارتی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در بازه دمای ۶۰- درجه سلسیوس تا ۱۰۰ درجه سلسیوس نشان داده شده است.

بر اساس نتایج آزمون DSC دمای انتقال شیشه‌ای در منحنی‌های DSC از آمیزه‌های NC-ILP و NC-DEP به ترتیب برابر با ۶۶/۱۲ و ۴۵/۹ درجه سلسیوس است. همان‌گونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، افزودن نرم کننده‌های مایع یونی باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای نیتروسولولز شده است. این کاهش در دمای انتقال شیشه‌ای سبب فاصله گیری این دما از دمای تخریب حرارتی نیتروسولولز شده و همپوشانی پیک تخریب با دمای انتقال شیشه‌ای از بین رفته و می‌توان در آزمون DSC، دمای انتقال شیشه‌ای را مشاهده نمود.

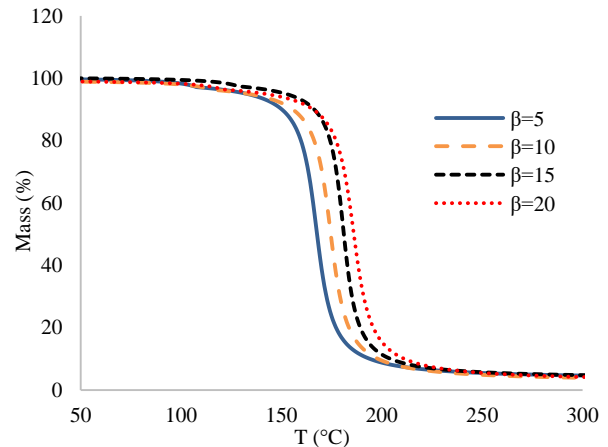


شکل ۴- منحنی‌های DSC از آمیزه‌های نیتروسولولز با نرم کننده‌های مایع یونی سنتز شده و DEP با محتوای ۲۰ درصد از نرم کننده با نرخ حرارتی ۱۰ درجه سلسیوس از دمای ۶۰- تا ۱۰۰ درجه سلسیوس.

کسر تبدیل بیانگر پیشرفت واکنش با تغییر دما یا زمان است. اطلاعات کاهش وزن و سرعت گرمادهی یا گرماگیری را به یک شکل عمومی کسر تبدیل، تبدیل می‌کنند. بازه این کسر تبدیل بین صفر تا یک است و در فرآیندهای واکنش به‌عنوان تابعی از دما و یا زمان بیان می‌شود. کسر تبدیل ( $\alpha$ ) در هر دما به‌صورت معادله زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

در این رابطه،  $m_T$  وزن نمونه در دمای  $T$ ،  $m_0$  وزن اولیه نمونه و  $m_\infty$  وزن نهایی نمونه است.



شکل ۷- منحنی TGA آمیزه NC-ILP با سرعت‌های حرارت‌دهی مختلف.

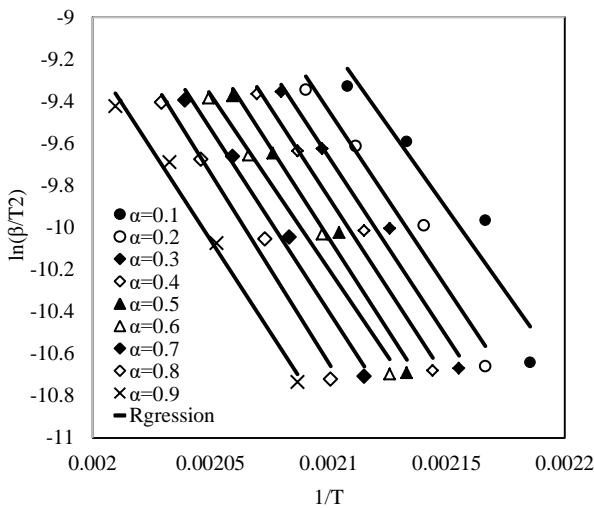
همان گونه که در شکل‌های (۷-۵) مشخص است شیب منحنی‌های TGA برای نیتروسولوز خالص و آمیزه‌های نرم کننده و نیتروسولوز به ترتب  $NC < NC-DEP < NC-ILP$  می‌باشد. این امر نشان دهنده این موضوع می‌باشد که سرعت تخریب نیتروسولوز با افزودن نرم کننده بیشتر شده است. علاوه بر این نرم کننده انرژی ILP سرعت تخریب نیتروسولوز را بیشتر از DEP افزایش داده است. در این پژوهش محاسبات سینتیکی با استفاده از سه روش کسینجر، استارینک و فلین - وال اوزاوا انجام پذیرفت که در ادامه این محاسبات آورده شده است.

#### ۳-۴- محاسبات سینتیکی به روش کسینجر

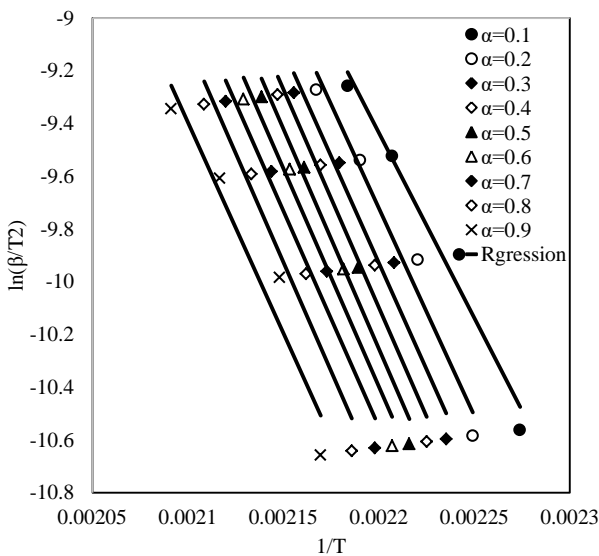
روش کسینجر<sup>۱</sup> یکی از متداول‌ترین روش‌های تجزیه سینتیکی است که به‌صورت گسترده برای تعیین انرژی فعال‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، از داده‌های به‌دست آمده از تجزیه‌های حرارتی برای انجام محاسبات سینتیکی و تعیین پارامترهای سینتیکی استفاده می‌شود. روش کسینجر مبتنی بر مطالعه معادله سرعت در سرعت پیشینه واکنش است. رابطه کلی برای محاسبه انرژی فعال‌سازی در این روش معادله (۱) می‌باشد.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

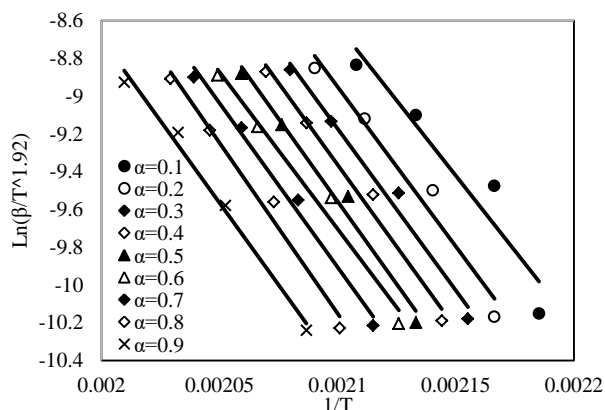
در این رابطه،  $A$  فاکتور فرکانس،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $T$  دما (K)،  $R$  ثابت گازها (J/mol.K) و  $\beta$  سرعت حرارت‌دهی (°C/min) می‌باشد. در روش کسینجر برای محاسبه عبارت  $\ln\beta/T^2$  بر حسب  $1/T$  نموداری به‌صورت یک خط راست با شیب  $-E_a/R$  رسم شده و پس از به‌دست آوردن شیب نمودار، مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش قابل محاسبه است. در شکل (۱۰-۸) این نمودار در درجه‌های تبدیل ۰/۱ تا ۰/۹ برای نیتروسولوز خالص و همچنین آمیزه NC-DEP و NC-ILP ترسیم شده است.



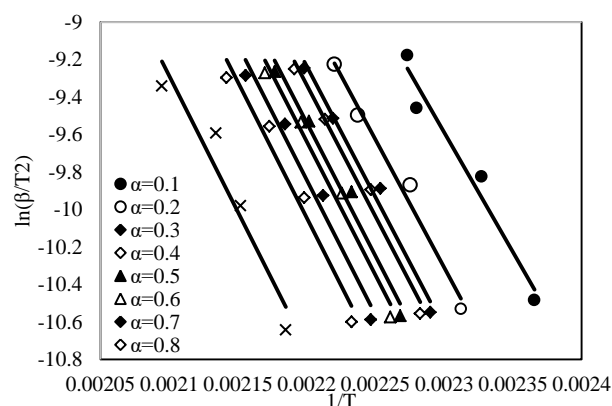
شکل ۸- نمودارهای  $\ln\beta/T^2$  بر حسب  $1/T$  برای نیتروسولوز خالص در سرعت‌های حرارت‌دهی و مقادیر کسر تبدیل مختلف.



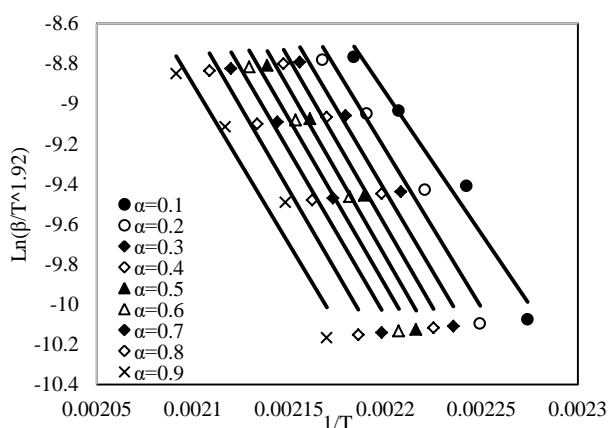
شکل ۹- نمودارهای  $\ln\beta/T^2$  بر حسب  $1/T$  برای آمیزه NC-DEP در سرعت‌های حرارت‌دهی و مقادیر کسر تبدیل مختلف.



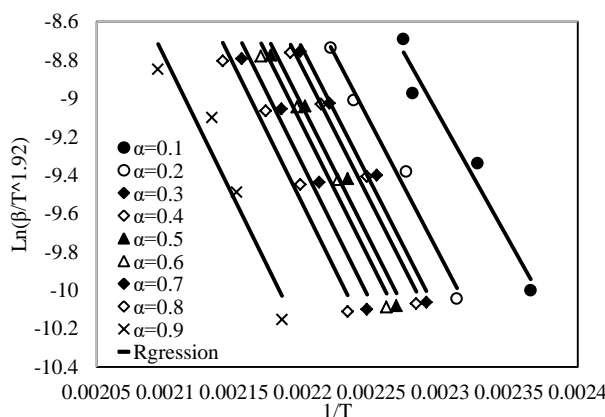
شکل ۱۱- نمودارهای  $\ln(\beta/T^{1.92})$  بر حسب  $1/T$  برای نیتروسولوز خالص در سرعت‌های حرارت‌دهی و مقادیر کسر تبدیل مختلف.



شکل ۱۰- نمودارهای  $\ln\beta/T^2$  بر حسب  $1/T$  برای آمیزه NC-ILP در سرعت‌های حرارت‌دهی و مقادیر کسر تبدیل مختلف.



شکل ۱۲- نمودارهای  $\ln(\beta/T^{1.92})$  بر حسب  $1/T$  برای آمیزه NC-DEP در سرعت‌های حرارت‌دهی و مقادیر کسر تبدیل مختلف.



شکل ۱۳- نمودارهای  $\ln(\beta/T^{1.92})$  بر حسب  $1/T$  برای آمیزه NC-ILP در سرعت‌های حرارت‌دهی و مقادیر کسر تبدیل مختلف.

### ۳-۷- روش تجزیه سینتیکی فلین- وال اوزاوا (OFW)

در این روش، مقادیر دما در درجات تبدیل ثابت ( $\alpha$ )، در سرعت‌های حرارت‌دهی ( $\beta$ ) مختلف اندازه‌گیری می‌شوند. معادله اساسی این روش به صورت زیر است:

### ۳-۵- روش تجزیه سینتیکی ASTM E698

این روش در جایگاهی مابین روش‌های برازش مدل و مستقل از مدل قرار گرفته است. برای محاسبه انرژی فعال‌سازی از نمودارهای کسینجر استفاده می‌کند بدین صورت که از نمودار  $\ln\beta/T^2$  بر حسب  $1/T$  انرژی فعال‌سازی تعیین شده و برای محاسبه فاکتور فرکانس از رابطه زیر استفاده می‌شود [۲۲]:

$$A = \frac{[\beta E_a \exp(\frac{E_a}{RT})]}{RT^2} \quad (3)$$

با استفاده از این روش لگاریتم فاکتور فرکانس محاسبه شده برای NC خالص برابر با  $15/84$ ، برای آمیزه NC-DEP برابر با  $15/72$  و برای آمیزه NC-ILP برابر با  $13/71$  محاسبه شد.

### ۳-۶- محاسبات سینتیکی به روش استارینک

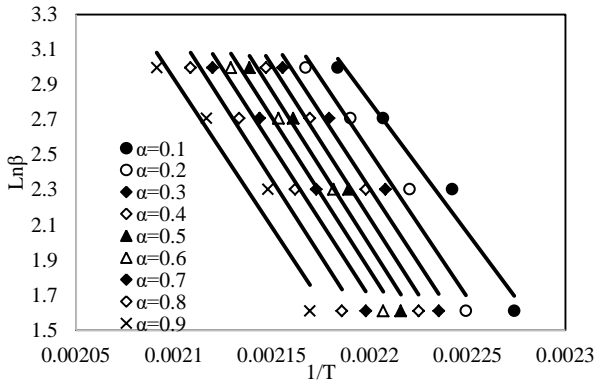
یکی دیگر از معادلات سینتیکی جهت محاسبه پارامترهای سینتیکی معادله استارینک<sup>۱</sup> است که به صورت معادله (۴) است.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) + 1.0008 \frac{E_a}{RT} = C \quad (4)$$

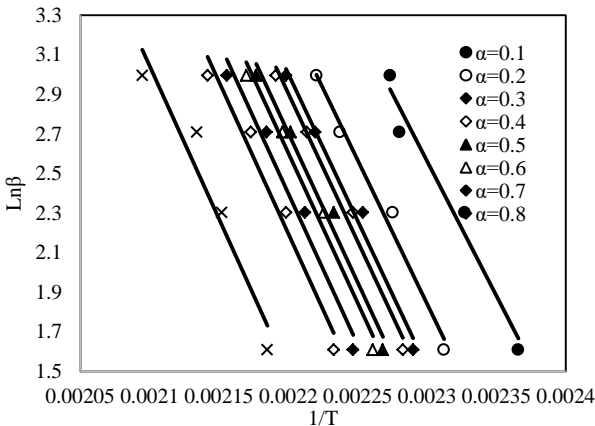
مقادیر پارامترهای سینتیکی به دست آمده از دو روش کسینجر و استارینک با درصد بسیار کمی خطا به مقادیر واقعی نزدیک هستند، لذا از این دو روش عموماً برای صحنه سنجی نتایج تجزیه استفاده می‌شود [۲۳]. برای حل این معادله آزمون‌های تجزیه حرارتی در سرعت‌های حرارتی دهی مختلف بر روی نمونه صورت پذیرفت. در این معادله با رسم  $\ln(\beta/T^{1.92})$  بر حسب  $1/T$  می‌توان انرژی فعال‌سازی را بدون داشتن اطلاعات دقیق از سازوکار واکنش محاسبه نمود. در شکل (۱۱-۱۳) این نمودارها در درجه‌های تبدیل ۰/۱ تا ۰/۹ برای نیتروسولوز خالص و همچنین آمیزه NC-DEP و NC-ILP ترسیم شده است.

استارینک و اوزاوا-فلین- وال (OFW) در مقادیر کسر تبدیل ۰/۱ تا ۰/۹ در جدول (۱) آورده شده است.

همان گونه که از نتایج جدول مشاهده می شود انرژی فعالسازی محاسبه شده از این سه روش تطابق خوبی با یکدیگر دارند.



شکل ۱۵- نمودارهای  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T$  برای آمیزه NC-DEP در سرعت‌های حرارت‌دهی و مقادیر کسر تبدیل مختلف.



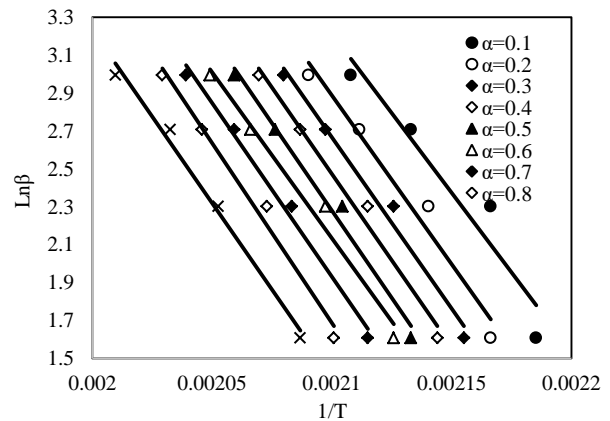
شکل ۱۶- نمودارهای  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T$  برای آمیزه NC-ILP در سرعت‌های حرارت‌دهی و مقادیر کسر تبدیل مختلف.

$$\ln \beta = \ln \left( \frac{A E_a}{R g(\alpha)} \right) - P(x) \quad (5)$$

که در این رابطه،  $g(\alpha)$  فرم انتگرالی مدل واکنش و  $P(x)$  انتگرال پیش‌نمایی است. در نهایت معادله OFW پس از انجام محاسبات به صورت زیر درمی آید:

$$\ln \beta = \ln \left( \frac{A E_a}{R g(\alpha)} \right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

بر اساس این معادله، منحنی  $\log \beta$  بر حسب  $1/T$  به صورت یک خط مستقیم در سرعت‌های حرارت‌دهی مختلف به دست آمده که به صورت خطوط راستی هستند که از شیب آن‌ها انرژی فعالسازی واکنش قابل تعیین است [۲۴ و ۲۵]. در شکل (۱۶-۱۴) این نمودارها در درجه‌های تبدیل ۰/۱ تا ۰/۹ برای نیتروسولوز خالص و همچنین آمیزه NC-DEP و NC-ILP ترسیم شده است.



شکل ۱۴- نمودارهای  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T$  برای نیتروسولوز خالص در سرعت‌های حرارت‌دهی و مقادیر کسر تبدیل مختلف.

### ۸-۳- محاسبه انرژی فعالسازی

انرژی فعالسازی حاصل از محاسبات سینتیکی به روش کسینجر،

جدول ۱- انرژی فعالسازی محاسبه شده با روش‌های کسینجر، استارینک، فلین- وال اوزاوا (OFW).

ردیف	کسر تبدیل $\alpha$	انرژی فعالسازی نیتروسولوز خالص (kJ/mol)			انرژی فعالسازی آمیزه NC-DEP (kJ/mol)			انرژی فعالسازی آمیزه NC-ILP (kJ/mol)		
		کسینجر	استارینک	OFW	کسینجر	استارینک	OFW	کسینجر	استارینک	OFW
۱	۰/۱	۱۳۱/۸۹۸	۱۳۲/۱۰۲۲	۱۳۲/۷۴۲۹	۱۱۷/۰۵۹۴	۱۱۷/۲۶۴	۱۱۸/۳۶۵۶	۱۰۶/۰۹۱۸	۱۰۶/۲۹۳۷	۱۰۷/۶۶۷۱
۲	۰/۲	۱۴۰/۲۴۲۳	۱۴۰/۴۴۲۵	۱۴۰/۷۳۷۳	۱۳۰/۷۷۱۹	۱۳۰/۹۶۸۳	۱۳۱/۴۶۶	۱۱۳/۵۹۹۳	۱۱۳/۸۰۱۸	۱۱۴/۹۵۹۶
۳	۰/۳	۱۴۲/۲۷۸۹	۱۴۲/۴۷۹	۱۴۲/۷۱۰۵	۱۳۴/۴۳۲۸	۱۳۴/۶۲۸۱	۱۳۴/۹۸۸۱	۱۱۶/۰۹۱۹	۱۱۶/۲۹۵۲	۱۱۷/۳۹۶۸
۴	۰/۴	۱۴۳/۷۶۸۲	۱۴۳/۹۶۸۷	۱۴۴/۱۶۴۲	۱۳۷/۵۴۸۹	۱۳۷/۷۴۳	۱۳۷/۹۸۱	۱۱۶/۸۱۴	۱۱۷/۰۱۷۸	۱۱۸/۱۰۶۱
۵	۰/۵	۱۴۵/۲۶۵۳	۱۴۵/۴۶۶۲	۱۴۵/۶۲۵۲	۱۳۸/۶۸۷۵	۱۳۸/۸۸۱۹	۱۳۹/۰۹۲۳	۱۱۸/۰۸۸۱	۱۱۸/۲۹۲۸	۱۱۹/۳۶۳
۶	۰/۶	۱۴۵/۲۶۵۳	۱۳۷/۹۹۴۶	۱۳۸/۵۴۷۹	۱۳۸/۶۸۷۵	۱۳۷/۶۹۲۳	۱۳۷/۹۹۰۷	۱۱۸/۰۸۸۱	۱۱۸/۸۴۳۴	۱۱۹/۹۰۸۸
۷	۰/۷	۱۴۴/۲۶۲۲	۱۴۴/۴۶۶۸	۷۴۱۴۴	۱۳۶/۲۰۹۸	۱۳۶/۴۰۸۸	۱۳۶/۷۹۹۳	۱۱۹/۵۶۱۱	۱۱۹/۷۶۷۴	۱۲۰/۸۳۲۲
۸	۰/۸	۱۴۹/۸۰۳۱	۱۵۰/۰۰۵۱	۱۵۰/۰۰۵۲۵	۱۳۷/۲۰۳۳	۱۳۷/۴۰۳۲	۱۳۷/۷۸۳۹	۱۲۰/۲۴۴۹	۱۲۰/۴۵۲۷	۱۲۱/۵۲۸۵
۹	۰/۹	۱۴۳/۹۲۳	۱۴۴/۱۳۲۴	۱۴۴/۵۲۴	۱۳۲/۸۴۳۸	۱۳۳/۰۴۹۶	۱۳۳/۶۹۸۱	۱۲۰/۷۶۸۳	۱۲۰/۹۸۲۵	۱۲۲/۱۸۹۲
۱۰	میانگین	۱۴۲/۱۳۶۴	۱۴۲/۳۳۹۷	۱۴۲/۶۴۹۴	۱۳۳/۵۸۳۷	۱۳۳/۷۸۲۱	۱۳۴/۲۴۰۵	۱۱۶/۶۵۵۳	۱۱۶/۸۶۰۸	۱۱۷/۹۹۴۶

سازگارتر حجم آزاد بیشتری را ایجاد می‌نمایند و افزایش حجم آزاد نیز سبب کاهش انرژی فعال‌سازی می‌شود. پس می‌بایست توجه داشت که نرم‌کننده پراثری ILP علی‌رغم افزایش میزان ایمپالس ویژه باعث کاهش انرژی فعال‌سازی و تخریب آسان‌تر نیتروسولوز می‌شوند. با توجه به مطالب ذکر شده داشتن Tg پایین‌تر این نرم‌کننده نسبت به DEP که یک نرم‌کننده سازگار با NC است نشان‌دهنده سازگاری مناسب نرم‌کننده ILP با نیتروسولوز است و این سازگاری سبب می‌شود تا میزان انرژی فعال‌سازی واکنش تخریب کاهش زیادی نداشته باشد.

### ۳-۹- تعیین ثابت سرعت واکنش

اگر سازوکار واکنش تجزیه حرارتی مواد پراثری مورد مطالعه را درجه اول در نظر گرفته شود، ثابت سرعت واکنش تجزیه حرارتی می‌تواند از رابطه (۷) محاسبه شود.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

با استفاده از معادله (۸)، ثابت سرعت تخریب برای NC خالص و مخلوط NC-DEP در دمای  $50^\circ\text{C}$  محاسبه شد که نتایج در جدول (۲) آورده شده است. برای انجام محاسبات از انرژی فعال‌سازی آغاز تخریب ( $\alpha=0/5$ ) استفاده شده است.

جدول ۲- ثابت سرعت تخریب برای NC خالص و مخلوط NC-DEP.

روش محاسبه	log k		
	کسینجر	استارینک	OFW
NC	-۸/۴۵	-۸/۴۶	-۸/۴۷
مخلوط NC-DEP	-۷/۴۷	-۷/۴۸	-۷/۴۹
مخلوط NC-IL	-۶/۱۵	-۶/۱۶	-۶/۲۱

همان‌گونه که از نتایج محاسبه شده در جدول (۲) مشخص است تطابق خوبی بین روش‌های مختلف در محاسبه پارامتر ثابت سرعت واکنش تخریب وجود دارد. با توجه به نتایج حاصل، ثابت سرعت واکنش تخریب برای مخلوط NC-ILP بیشتر از آمیزه NC-DEP است که این امر به دلیل انرژی فعال‌سازی کمتر مخلوط NC-ILP است.

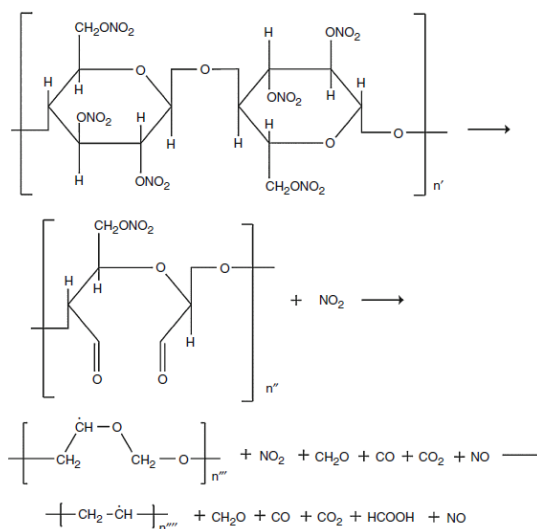
در صورتی که یک کاتالیست به واکنش اضافه شود، انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد چرا که حالت گذار با انرژی پایین‌تری تشکیل خواهد شد و در نتیجه، ثابت سرعت (k) افزایش خواهد یافت. با توجه به اینکه نرم‌کننده پراثری ILP نقش کاتالیستی را در تخریب ایفاء می‌نماید، بنابراین ثابت سرعت NC-ILP نسبت به NC-DEP بیشتر است.

### ۳-۱۰- پارامترهای ترمودینامیکی

با استفاده از انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده از واکنش تجزیه حرارتی، می‌توان پارامترهای ترمودینامیکی جهت فعال‌سازی واکنش تجزیه حرارتی ترکیبات از قبیل انرژی آزاد گیبس  $\Delta G^\ddagger$ ، آنتالپی فعال‌سازی  $\Delta H^\ddagger$  و آنتروپی فعال‌سازی  $\Delta S^\ddagger$  را با استفاده از معادلات (۸) تا

با استفاده از روش اوزاوا فلین-وال انرژی فعال‌سازی آغاز تخریب ( $\alpha=0/5$ ) برای نیتروسولوز خالص  $145/62 \text{ kJ/mol}$ ، برای آمیزه NC-DEP این مقدار برابر است با  $139/09 \text{ kJ/mol}$  و برای آمیزه NC-ILP برابر با  $119/36 \text{ kJ/mol}$  است.

پارامتر آرنیوس (انرژی فعال‌سازی) در واقع به‌عنوان سد انرژی مخالف واکنش تفسیر می‌شود. بدین معنا که انرژی اکتیواسون تخریب بیشتر نشانگر صرف انرژی بیشتر برای ایجاد تخریب است. همان‌گونه که از نتایج مشخص است انرژی فعال‌سازی با اضافه کردن نرم‌کننده انرژی تیک مایع یونی کاهش بیشتری داشته است. این امر نشان‌دهنده این موضوع است که فرآیند تخریب زمانی که از این نرم‌کننده استفاده می‌شود تسریع می‌یابد. تغییر در انرژی فعال‌سازی به ساختار و هندسه نرم‌کننده وابستگی دارد [۲۶]. هر چه میزان برهم‌کنش بین نرم‌کننده و بافت پلیمری و یا در واقع سازگاری نرم‌کننده و پلیمر بیشتر باشد، میزان انرژی فعال‌سازی تخریب مخلوط نیز بیشتر می‌شود [۲۶]. بنابراین انتظار می‌رود که نرم‌کننده پراثری مایع یونی ILP انرژی فعال‌سازی بیشتری را داشته باشد اما نتایج حاصل از محاسبات انجام شده نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی تخریب NC-ILP کمتر از NC-DEP است. این امر به دلیل پراثری بودن نرم‌کننده ILP (وجود اتم‌های N و O بیشتر در ساختار این ترکیب) است. برای درک این موضوع سازوکار تخریب ترکیب نیتروسولوز در شکل (۱۷) آورده شده است.



شکل ۱۷- سازوکار تخریب نیتروسولوز [۲۷].

همان‌گونه که در فرآیند تخریب نیتروسولوز مشخص است افزایش  $\text{NO}_2$  سبب می‌شود تا فرآیند تخریب این ترکیب تسریع یابد. بنابراین نرم‌کننده انرژی تیک مایع یونی ILP با توجه به اینکه در حین تخریب ترکیب  $\text{NO}_2$  ایجاد می‌نماید، در فرآیند تخریب NC نقش کاتالیستی را خواهد داشت. این موضوع سبب می‌شود تا علی‌رغم سازگاری بیشتر این نرم‌کننده نسبت به DEP (برهم‌کنش بین ILP و NC بیشتر از DEP و NC است) در نهایت انرژی فعال‌سازی کمتری را داشته باشد. نرم‌کننده‌های



از اهمیت بسیاری برخوردارند [۲۹ و ۳۰].

دمای خودشتابی به عنوان کمترین دمای محیط که در آن دما تجزیه مواد واکنش پذیر<sup>۳</sup> بدون اعمال آغازگر و به طور خودبه خودی اتفاق می افتد تعریف می شود [۳۱]. روش های متفاوتی برای اندازه گیری دمای تجزیه خودشتابی وجود دارد. یکی از روش ها که متداول تر است، استفاده از رابطه رگرسیون نرخ افزایش دما با استفاده از داده های آنالیز حرارتی است که طبق رابطه (۱۳) قابل محاسبه است.

$$T_e = T_{e_0} + b \beta_i + c \beta_i^2, \quad i = 1-4 \quad (13)$$

در این رابطه،  $T_{e_i}$  دمای شروع واکنش در نرخ گرمایش  $\beta_i$  و  $b$  و  $c$  ضرایب ثابت معادله هستند. مقدار  $T_{e_0}$  به سادگی از نمودارهای آنالیز حرارتی با نرخ های گرمایش متفاوت  $\beta_i$  به دست می آید. وقتی  $\beta$  به سمت صفر میل می کند، مقدار  $T_{e_i}$  برابر با مقدار  $T_{e_0}$  می شود که دمای تجزیه خودشتابی نامیده می شود (رابطه (۱۵)).

$$T_{e_0} = T_{SADT} \quad (14)$$

مقدار محاسبه شده برای این دما با استفاده از روش اوزاوا فلین - وال، برای نیتروسولوز خالص برابر با ۴۴۷/۳۸ و برای آمیزه NC-DEP و NC-ILP به ترتیب برابر با ۴۳۱/۳۲ و ۴۱۹/۳۵ درجه کلوین بود. همان گونه که از نتایج مشخص است دمای خودشتابی تخریب برای نمونه حاوی ۲۰ درصد از نرم کننده انرژتیک ILP از سایر نمونه ها کمتر است که این موضوع نشان دهنده این امر است که افزایش نرم کننده انرژتیک ILP باعث کاهش دمای خود شتابی می گردد.

### ۱۲-۳- دمای بحرانی انفجار حرارتی

دمای بحرانی انفجار حرارتی دمایی است که در آن ماده منفجره شروع به آغازش می کند [۳۲ و ۳۳]. نتایج افزایش دما، موجب نرخ واکنش بالا و متعاقباً سبب افزایش نرخ تولید گرما می شود و واکنش ناخواسته یا انفجار گرمایی توسعه می یابد. روش های مختلفی برای محاسبه دمای بحرانی انفجار گرمایی موجود است که نمونه ای از آن ها عبارتند از روش فرانک - کامنسکی<sup>۴</sup>، معادلات زین - مدر - راگزر<sup>۵</sup>، استفاده از نمودار سمنوو<sup>۶</sup> و روش آنالیز حرارتی غیرهمدم [۳۶-۳۴]. در این مقاله برای تعیین این دما از رابطه (۱۵) استفاده شده است.

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4E_a RT_{e_0}}}{2R} \quad (15)$$

در این رابطه،  $E_a$  برابر انرژی فعال سازی متناظر با دمای بیشینه پیک که با استفاده از روش های کسینجر، استارینک و... محاسبه می شود.  $R$  ثابت گازها (J/mol.k) و  $T_{e_0}$  دمای تجزیه خودشتابی است.

مقدار محاسبه شده برای این دما با استفاده از روش اوزاوا فلین - وال، برای نیتروسولوز خالص برابر با ۴۵۹/۴۳ و برای آمیزه NC-DEP و NC-ILP به ترتیب برابر با ۴۴۳/۰۵ و ۴۴۵/۵۵ درجه کلوین بود. این

(۱۲) محاسبه کرد. در این معادلات  $E_a$  انرژی فعال سازی،  $R$  ثابت عمومی گازها و  $T$  دمای به دست آمده از نقطه بیشینه پیک تجزیه حرارتی ماده پراورزی در بالاترین سرعت حرارت دهی بر حسب کلوین است [۲۸].

$$A \exp \frac{-E}{RT} = v \exp \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (8)$$

$$v = \frac{K_B T}{h} \quad (9)$$

برای محاسبه آنتالپی فعال سازی از معادله (۱۱) استفاده می شود:

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (10)$$

انرژی آزاد گیبس و آنتروپی فعال سازی به ترتیب آر روابط (۱۱ و ۱۲) قابل محاسبه است.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (11)$$

$$\Delta S^\ddagger = R \left( \ln \frac{A h}{k_B T} - 1 \right) \quad (12)$$

در این رابطه،  $K_B$  ثابت بولتزمن با مقدار  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  و  $h$  ثابت پلانک با مقدار  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  است. در جدول (۳) نتایج حاصل از محاسبات گزارش شده است.

**جدول ۳-** پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای NC، NC-DEP و NC-ILP

پارامتر و روش محاسبه	پارامتر محاسبه شده	کسینجر	استارینک	OFW
NC	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)	۱۱۹/۳۲	۳۱/۱۱۹	۱۱۹/۳۱
	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	۱۴۱/۲۳	۱۴۱/۴۳	۱۴۱/۵۹
	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol)	۴۵/۱۲	۴۵/۵۵	۴۵/۸۸
آمیزه NC-DEP	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)	۱۱۴/۶۳	۱۱۴/۶۳	۱۱۴/۶۲
	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	۱۳۴/۸	۱۳۴/۹۹	۱۳۵/۲
	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol)	۴۲/۱۳	۴۳/۵۵	۴۴/۰۲
آمیزه NC-ILP	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)	۱۱۳/۰۴	۰۳/۱۱۳	۱۱۲/۹۹
	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	۱۱۴/۲۷	۱۱۴/۴۷	۱۱۵/۵۴
	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol)	۲/۶۸	۳/۱۴	۵/۵۵

### ۱۱-۳- دمای خودشتابی تخریب

دمای خودشتابی تخریب<sup>۱</sup> و دمای بحرانی انفجار حرارتی<sup>۲</sup> پارامترهای حرارتی هر ماده پراورزی نامیده می شوند. پارامترهای حرارتی مواد پراورزی در پیدا کردن شرایط بهینه برای تولید و نگهداری مواد پراورزی

3- Reactive Substance  
4- Frank-Kamenetskii  
5- Zinn-Mader-Rogers  
6- Semenov

1-  $T_{SADT}$ : Self Accelerating Decomposition Temperature  
2-  $T_b$ : Critical Temperature for the Thermal Explosion

Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data”; *Thermochim. Acta* 2011, 520, 1-19.

- [6] Brown, M. E.; Gallagher, P. K. “Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications”; Elsevier, 2011.
- [7] Vyazovkin, S.; Burnham, A. K.; Favregeon, L.; Koga, N.; Moukhina, E.; Pérez-Maqueda, L. A.; Sbirrazzuoli, N. “ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Analysis of Multi-Step Kinetics”; *Thermochim. Acta* 2020, 689, 178597.
- [8] Vyazovkin, S.; Chrissafis, K.; Lorenzo, M. L. D.; Koga, N.; Pijolat, M.; Roduit, B.; Sbirrazzuoli, N.; Suñol, J. J. “ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Collecting Experimental Thermal Analysis Data for Kinetic Computations”; *Thermochim. Acta* 2014, 590, 1-23.
- [9] Qing, W.; Hongpeng, L.; Baizhong, S.; Shaohua, L. “Study on Pyrolysis Characteristics of Huadian Oil Shale with Isoconversional Method”; *Oil Shale* 2009, 26, 1269-1274.
- [10] Dinh, L.; Glascoe, E.; Schilbach, M.; Chinn, S.; Maxwell, R.; McLean I, W. “Measurements and Predictions of Outgassing from High Density Polyethylene (HDPE), PBX9502, and Certain Silicones by the Isoconversional Analysis”; LLNL, Livermore, CA, 2009.
- [11] Singh, H.; Shekhar, H. “Solid Rocket Propellants: Science and Technology Challenges”; The Royal Society of Chemistry, 2020.
- [12] Agrawal, J. P. “High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics”; John WILPy & Sons, 2010.
- [13] Fareghi-Alamdari, R.; Moosavi Nodoushan, S. A.; Zekri, N. “Design, Synthesis and Characterization of New Energetic Phthalate Plasticizers Based on Imidazolium Ionic Liquids”; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2020, 18, 59-63.
- [14] Sutton, G. P.; Biblarz, O. “Rocket Propulsion Elements”; John, 1978.
- [15] Diaz, E.; Brousseau, P.; Ampleman, G.; Prud, R. E. “Heats of Combustion and Formation of New Energetic Thermoplastic Elastomers Based on GAP, PolyNIMMO and PolyGLYN”; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2003, 28, 101-106.
- [16] Beck, K. R.; Korsmeyer, R.; Kunz, R. J. “An Overview of the Glass Transition Temperature of Synthetic Polymers”; *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 668.
- [17] Warren, R. C. “Transitions and Relaxations in Plasticised Nitrocellulose”; *Polymer*, 1988, 29, 919-923.
- [18] Zhanning, J. “The Glass Transition Temperature Measurement of Nitrocellulose by Torsional Braid Analysis”; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 1992, 17, 34-37.
- [19] Provatas, A. “Energetic Plasticizer Migration Studies”; *Energ. Mater.* 2003, 21, 237-245.
- [20] Wypych, G. “Handbook of Plasticizers”; Chem. Tech. Publishing, 2017.
- [21] Daniels, P. H.; Cabrera, A. “Plasticizer Compatibility Testing: Dynamic Mechanical Analysis and Glass Transition Temperatures”; *J. Vinyl Addit. Tech.* 2015, 21, 7-11.
- [22] ASTM E698 - 16 “Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method, ASTM International”; 2011.
- [23] Starink, M. “The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A Comparison of the Accuracy of Isoconversion Methods”; *Thermochim. Acta* 2003, 404, 163-176.
- [24] Ozawa, T. A. “New Method of Analyzing Thermogravimetric Data”; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965, 38, 1881-1886.
- [25] Flynn, J. H.; Wall, L. A. “General Treatment of the

دما برای نیتروسولوز از سایر نمونه‌ها بیشتر است اما به‌طور کلی اختلاف چندانی بین نمونه وجود نداشت. این امر نشان دهنده این موضوع است که دمای بحرانی انفجار حرارتی با افزایش نرم کننده تغییر چندانی نمی‌کند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش رفتار حرارتی نیتروسولوز خالص و آمیزه نرم کننده پراثرژی مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم (ILP) و نرم کننده DEP مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون‌های DSC نشان داد که نرم کننده پراثرژی ILP نسبت به DEP دمای انتقال شیشه‌ای نیتروسولوز را بیشتر کاهش داده است. این مشاهده نشان از سازگاری مناسب نرم کننده مایع یونی با نیتروسولوز دارد. ایجاد حجم آزاد بیشتر به دلیل سازگاری بیشتر نرم کننده با الیاف نیتروسولوز دلیل کاهش بیشتر دمای شیشه‌ای ترکیب NC است. علاوه بر این مشاهده یک عدد برای دمای شیشه‌ای شدن نشان از سازگاری نرم کننده‌های DEP و ILP بود. در ادامه نتایج حاصل از آزمون‌های TGA در سرعت‌های حرارت دهی مختلف برای نمونه‌های NC، NC-DEP و NC-ILP نشان داد که اثرژی فعال‌سازی آغاز تخریب ( $\alpha=0/5$ ) برای آمیزه NC-ILP از سایر نمونه‌ها کمتر است. اثرژی فعال‌سازی با اضافه کردن نرم کننده انترژتیک مایع یونی کاهش بیشتری داشته است که این امر نشان دهنده تسریع فرآیند تخریب توسط نرم کننده انترژتیک است. در واقع نرم کننده انترژتیک ILP به دلیل آزاد کردن ترکیب  $NO_2$  در واکنش تخریبش نقش کاتالیست را در واکنش تخریب NC دارد. برای همه نمونه‌ها اثرژی فعال‌سازی، ثابت سرعت واکنش و پارامترهای ترمودینامیکی به روش‌های کسینجر، استارینک و اوزاوا فلین - وال محاسبه شد. نتایج محاسبه شده به روش‌های مختلف تطبیق خوبی با یکدیگر داشتند. دمای بحرانی انفجار حرارتی برای نیتروسولوز از سایر نمونه‌ها بیشتر بود با این حال افزایش نرم کننده تغییر چندانی در این پارامتر ایجاد نمی‌کند. اما اختلاف کم دماهای محاسبه شده نشان دهنده این موضوع است که دمای بحرانی انفجار حرارتی با افزایش نرم کننده DEP و ILP تغییر چندانی نکرده است.

#### مراجع

- [1] Davenas, A. “Solid Rocket Propulsion Technology”; Newnes, 2012.
- [۲] فارغی علمداری، رضا؛ ذکری، نگار؛ فخرپور، قاسم “پیشران‌های جامد دوپایه”؛ انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۰.
- [3] Tompa, A. S.; Boswell, R. F. “Thermal Stability of a Plastic Bonded Explosive”; *Thermochim. Acta*, 2000, 357, 169-175.
- [4] Villetti, M. A.; Crespo, J. S.; Soldi, M. S.; Pires, A. T. N.; Borsali, R.; Soldi, V. “Thermal Degradation of Natural Polymers”; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002, 67, 295-303.
- [5] Vyazovkin, S.; Burnham, A. K.; Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N. “ICTAC Kinetics Committee

- پراترزی، سال نهم، شماره ۳، شماره پیاپی ۲۴، زمستان ۱۳۹۳.
- [32] Pickard, J. M. "Critical Ignition Temperature"; *Thermochim. Acta* 2002, 392, 37-40.
- [33] Tonglai, Z.; Rongzu, H.; Yi, X.; Fuping, L. "The Estimation of Critical Temperatures of Thermal Explosion for Energetic Materials Using Non-Isothermal DSC"; *Thermochim. Acta* 1994, 244, 171-176.
- [34] Xue, L.; Zhao, F.; Hu, R.; Gao, H. A "Simple Method to Estimate the Critical Temperature of Thermal Explosion for Energetic Materials Using Nonisothermal DSC"; *J. Energ. Mater.* 2010, 28, 17-34.
- [35] Tonglai, Z.; Rongzu, H.; Yi, X.; Fuping, L. "The Estimation of Critical Temperatures of Thermal Explosion for Energetic Materials Using Non-Isothermal DSC"; *Thermochim. Acta* 1994, 244, 171-176.
- [36] Hu, R.; Guo, P.; Gao, S.; Zhang, H.; Xia, Z.; Ning, B.; Fang, Y.; Shi, Q.; Rong, L. "Estimation of the Critical Rate of Temperature Increase of Thermal Explosion of Nitrocellulose Using Non-Isothermal DSC"; *Chin. J. Polym. Sci.* 2003, 21, 285-289.
- Thermogravimetry of Polymers"; *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1966, 70, 487-523.
- [26] Kumari, D.; Banerjee, S. "Rheological Studies of Energetic Binder-Plasticizer Blends"; *Mater. Res. Innov.* 2020, 0, 1-8.
- [27] Wei, R.; Huang, S.; Wang, Z.; Wang, C.; Zhou, T.; He, J.; Yuen, R.; Wang, J. "Effect of Plasticizer Dibutyl Phthalate on the Thermal Decomposition of Nitrocellulose"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018, 134, 953-969.
- [28] Olszak-Humienik, M.; Mozejko, J. "Thermodynamic Functions of Activated Complexes Created in Thermal Decomposition Processes of Sulphates"; *Thermochim. Acta* 2000, 344, 73-79.
- [29] Sun, J.; Ding, H. "Thermal Risk Evaluation of Reactive Substance"; Science Press, Beijing, 2003.
- [30] Chen, K. Y.; Wu, S. H.; Wang, Y. W.; Shu, C. M. "Runaway Reaction and Thermal Hazards Simulation of Cumene Hydroperoxide by DSC"; *J. Loss Prev. Process Ind.* 2008, 21, 101-109.
- [۳۱] فتح‌اللهی، منوچهر؛ به‌نژاد، حسن "مطالعه سینتیک حرارتی و پارامترهای احتراقی پیروالانت چند جزئی Nano-Al/MnO<sub>2</sub>/PTFE"; *مجله علمی - پژوهشی مواد*