

مقایسه روشهای سنتز آکاردیت II و معرفی روش بهینه ی سنتز

رضا فارغی علمداری*، نگار ذکری

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* E-mail: reza_fareghi@yahoo.com

چکیده

پایدارکننده‌ها در پیشرانها، عموماً جهت جلوگیری از تجزیه و در نتیجه افزایش عمر انبارداری آنها استفاده می‌گردند. از میان پایدارکننده‌های مختلفی که جهت پایدار شدن ترکیبات، مورد استفاده قرار می‌گیرند، ترکیب N و N' -دی فنیل - N' -متیل اوره (آکاردیت II) بدلیل استفاده در پیشرانه‌های جامد دو پایه، در صنایع نظامی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. این اهمیت منجر به انجام مطالعاتی جهت سنتز و بهینه‌سازی روشهای سنتزی این ماده شده است. در این مقاله ابتدا خواص و کاربردهای ترکیب آکاردیت II معرفی و سپس روش‌های مختلف سنتز مشتقات اوره و آکاردیت II بررسی و مقایسه شده‌اند و در خاتمه با در نظر گرفتن مزایا و معایب هر روش و قابلیت صنعتی شدن آنها، روش بهینه سنتز آکاردیت II شرح داده شده است.

واژه‌های کلیدی: پیشرانه جامد دو پایه، پایدارکننده، اوره، آکاردیت II، متیل ایزوسیانات

۱- مقدمه

برای حفظ ثبات و کیفیت پیشرانها در طی مدت عمر، از مواد پایدارکننده در فرمولاسیون آنها استفاده می‌شود. علت اصلی ناپایداری پیشرانه‌های تک پایه و دو پایه، تجزیه نیترات استرها و تولید محصولات گازی می‌باشد. نکته قابل تأمل، سرعت تولید گاز بر اثر این فعل و انفعالات شیمیایی می‌باشد، به نحوی که اگر سینتیک تولید

گاز از سرعت نفوذ و نهایتاً ورود به اتمسفر بیشتر باشد منجر به انباشته شدن این گازها می‌گردد و می‌تواند موجب شکست فیزیکی در پیشرانه (ایجاد ترک و یا حفره) گردد. این فرآیند، زمانی با اهمیت‌تر می‌شود که بدانیم محصولات ناشی از تجزیه (برای پیشرانه‌های تک پایه و دو پایه)، ترکیبات NO_x باشند و با حرارت ناشی از این تجزیه همراه باشد.

کنترل کننده ی سرعت سوختن باروت‌های چندپایه بدون حلال در فشنگ‌ها و پیشرانها، کاربرد دارد. همچنین آکاردیت II، بعنوان بازدارنده ی پیرسازی، در لاستیک ولکانیزه نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳- بررسی روش‌های تهیه

با توجه به این که آکاردیت II نوعی مشتق سه استخلافی اوره می‌باشد، ابتدا روش‌های سنتز اوره و مشتقات آن را به اختصار مرور می‌کنیم.

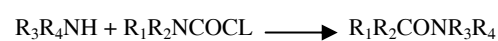
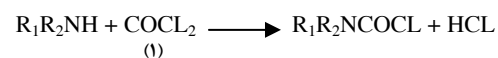
۳-۱- روش‌های کلی تهیه اوره و مشتقات آن

به طور کلی، مهمترین روش‌ها برای تهیه اوره‌های یک، دو، سه و چهار استخلافی بر اساس نوع الکتروفیل مادر به سه دسته قابل تقسیم است.

در روش اول، آمین با فسژن یا هم‌ارزهای آن واکنش می‌دهد. روش دوم، شامل واکنش آمین با دسته دیگری از ترکیبات تحت عنوان ایزوسیانات‌هاست که با توجه به گسترش تولید ایزوسیانات‌های جدید، این روش از اهمیت بالایی برخوردار است. در روش سوم، از مونوکسیدکربن یا دی‌اکسیدکربن، به عنوان الکتروفیل استفاده می‌شود. معرفی هر کدام از روش‌های ذکر شده به طور اختصار در ذیل آمده است.

- استفاده از فسژن

فسژن (۱) ترکیبی بسیار واکنش پذیر در مقابل حمله نوکلئوفیل‌های مختلف از جمله آمین‌هاست. واکنش پذیری بالا و در نتیجه بازده بالای محصول، باعث استفاده از آن به صورت صنعتی در تهیه مشتقات اوره شده است. اما سمیت بالا و خاصیت خوردگی آن در کنار گازی بودن ماده، حمل و نقل، نگهداری و استفاده از آن را بسیار محدود می‌کند. فسژن بسته به نوع آمین واکنش کننده، می‌تواند باعث تولید اوره‌های یک، دو، سه و یا چهار استخلافی شود. تصویر کلی واکنش در شکل (۱) نشان داده شده است [۶].



شکل ۱- نمایش کلی واکنش آمین با فسژن

این تجزیه برای نمونه‌های کوچک و در باز، چندان خطرناک نیست اما هنگامیکه نمونه در یک محیط بسته باشد، واکنش تجزیه روند متفاوتی را طی خواهد کرد.

نیترو گلیسرین در هنگام کار به محصولات گازی تجزیه شده و با پیشرفت واکنش این تجزیه افزایش می‌یابد و باعث افزایش فشار گاز و در نتیجه تسریع در تجزیه نیترو گلیسرین می‌گردد. برای جلوگیری از تجزیه نیترات استرها باید کاری کرد که در همان مرحله اولیه آزاد شدن NO₂ آنرا مهار نمود تا از شروع واکنشهای زنجیره‌ای تجزیه‌ای جلوگیری گردد. پایدار کننده‌های شیمیایی بدلیل جذب محصولات حاصل از تجزیه نیترات استرهایی همچون نیتروسولولز و نیتروگلیسرین، باعث کاهش سرعت وقوع واکنش‌های اتوکاتالیستی شده و از این لحاظ این ترکیبات در پیشرانها‌های یک‌پایه و دوپایه مطرح می‌باشند [۱و۲].

بر اساس نوع عملکرد، دو سری پایدارکننده در پایداری پیشرانها‌های بر پایه نیترات استر نقش دارند:

الف- ترکیباتی مثل دی فنیل آمین و آکاردیت I (N,N) - دی فنیل اوره) که تنها نقش پایدار کنندگی دارند.

ب- ترکیباتی که علاوه بر نقش پایدارکنندگی، اثر ژلاتینه کنندگی نیز دارند. ترکیباتی مانند سانترالیت I (۱و۳- دی اتیل-۱و۳- دی فنیل اوره)، سانترالیت II (۱و۳- دی متیل-۱و۳- دی فنیل اوره)، سانترالیت III (N-اتیل-N'-متیل-۱و۳- دی فنیل اوره)، آکاردیت II (N,N) - دی فنیل -N'-متیل اوره)، آکاردیت III (N,N) - دی فنیل -N'-اتیل اوره) از جمله ی این مواد می‌باشند [۳].

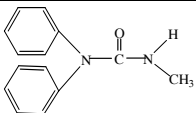
با توجه به نقش پایدارکنندگی آکاردیت II و کاربردهای بسیار وسیع آن در فرمولاسیون سوخت‌های جامد دوپایه، در این مقاله، ابتدا انواع روش‌های سنتز مشتقات اوره و از جمله آکاردیت II به صورت کلی مورد بررسی قرار گرفته و سپس با در نظر گرفتن انواع جنبه‌های اقتصادی، ایمنی و قابلیت افزایش مقیاس تولید، روش بهینه سنتز آکاردیت II انتخاب و معرفی شده است.

۲- مشخصات عمومی، خواص فیزیکی و کاربردهای آکاردیت II

مشخصات عمومی و فیزیکی آکاردیت II در جدول ۱ خلاصه شده است [۴و۵]. این ترکیب، به طور عمده به عنوان پایدار کننده و

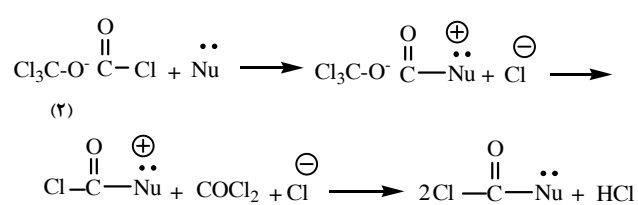
۱- Scale up

جدول ۱- مشخصات عمومی و فیزیکی آکاردیت II

آکاردیت II		نام ترکیب
نام‌های شیمیایی مشابه		N^- -متیل - N و N-دی‌فنیل اوره/ N و N-دی‌فنیل -N ⁻ متیل اوره/ ۱-متیل - ۳ و ۳-دی‌فنیل اوره
		فرمول ساختاری
پودر بلوری با رنگ سفید مایل به خاکستری		وضعیت ظاهری
مشخصه نظامی آمریکا DOD-M-64040A		کد مشخصات
حداکثر ۱/۴ mm که متعلق به کلاس ۲ بوده و ۹۹/۹٪ آن از غربال استاندارد آمریکا با شماره ۳۰ عبور می‌کند.		اندازه ذره
۱۴/۹ gr/۱۰۰ gr solvent (at r.t)		حلالیت در دی‌کلرومتان
۱۵/۲ gr/۱۰۰ gr solvent (at r.t)		حلالیت در کلروفرم
حداکثر ۰/۲ درصد		حجم رطوبت
حداکثر ۰/۱ درصد		حجم خاکستر
حداکثر ۰/۲ درصد		حجم کلرید
تحت شرایط نگهداری نرمال پایدار می‌باشد. می‌بایست در یک محل خشک، خنک و قابل تهویه نگهداری شود. بایستی در برابر نور خورشید، رطوبت، مواد قابل اشتعال و خورنده محافظت گردد. در هنگام جابجایی تجهیزات ایمنی شخصی به کار برده شود.		نگهداری و جابجایی
۶/۵ - ۷/۵	pH	مشخصات
۱۷۰ - ۱۷۱/۵ °C	نقطه ذوب	
۰/۶۵ gr/cm ³	دانسیته بالک	
C _v = ۷۷/۵ kcal/mol C _p = ۲۹/۱	گرمای سوختن	
C _v = ۲۴/۱ kcal/mol C _p = ۲۹/۱	گرمای تشکیل	

- استفاده از دی فسژن

ترکیب مایع تری کلرومتیل کلروفورمات (۲) که تحت عنوان دی فسژن نامیده می‌شود [۷]، اخیراً به عنوان جایگزین مناسبی برای فسژن در تمام واکنش‌های متداول آن استفاده شده است [۸]. تصویر کلی واکنش‌های آن برای سنتز اوره‌ها در شکل (۲) نشان داده شده است.



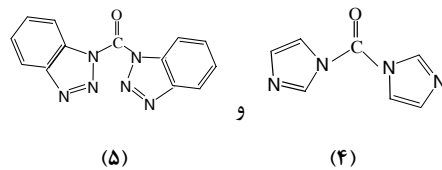
شکل ۲- نمایش کلی واکنش دی فسژن با نوکلئوفیل برای سنتز اوره‌ها

چنانچه نوکلئوفیل آمین باشد محصول نهایی کربامیل کلرید است که می‌تواند با آمین، اوره مربوطه را تولید کند.

- استفاده از تری فسژن

تری فسژن یا تری کلرومتیل کربنات (۳) ترکیبی جامد، پایدار با نقطه جوش بالا (bp= ۲۰۶ °C) است و به آرامی و تحت شرایط دمایی خاص، تخریب می‌شود [۹] و با آمونیاک و آنیلین ترکیبات اوره ای را ایجاد می‌کند [۱۰]. ۱/۳ مول از تری فسژن همانند ۱ مول از فسژن با نوکلئوفیل واکنش می‌دهد که می‌تواند حد واسطه‌هایی از نوع کربامیل کلرید یا ایزوسیانات‌ها را تشکیل دهد. این مواد برای سنتز ترکیبات بعدی قابل استفاده هستند (شکل ۳).

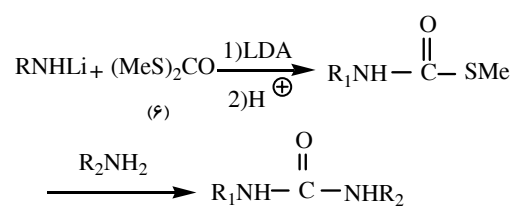
استفاده از آن برای سنتز اوره‌های چهار استخلافی است که با استفاده از روش‌های دیگر به سختی تهیه می‌شوند.



شکل ۴- ساختار ترکیب N و N' - کربونیل دی ایمیدازول (۴) و N و N' - کربونیل بیس تری آزول (۵)

استفاده از S و S - دی متیل دی تیوکربونات

S و S - دی متیل دی تیوکربونات (DMDTC) (۶) از نظر ساختار بسیار شبیه فسژن است و می‌تواند از واکنش متانول و کربن دی‌اکسید و دی‌متیل سولفات طی دو مرحله تولید شود [۱۸]. برای سنتز اوره‌های نامتقارن دو استخلافی از روش نشان داده در شمای ۵ استفاده می‌کنیم [۱۹].

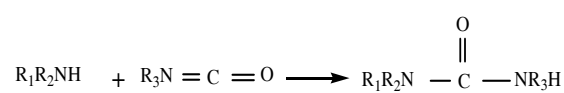


شکل ۵- سنتز اوره‌های نامتقارن دو استخلافی با استفاده از واکنشگر S و S - دی متیل دی تیوکربونات

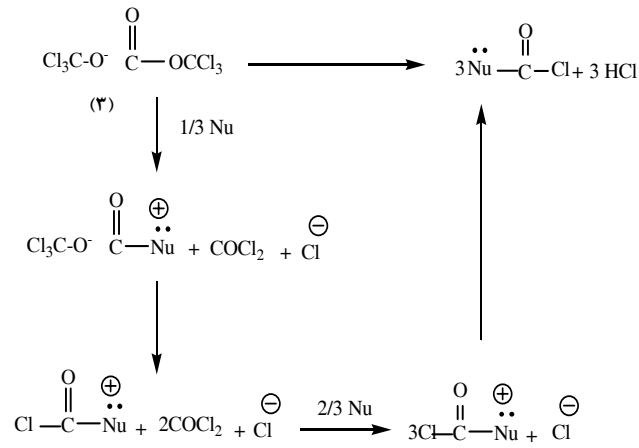
البته این واکنشگر، به ممانعت فضایی محیط و نوکلئوفیلیسیته نیتروژن حساس بوده، لذا نمی‌تواند بعنوان واکنشگری مؤثر برای سنتز اوره‌های سه استخلافی یا چهار استخلافی مورد استفاده قرار گیرد.

استفاده از ایزوسیاناتها

ایزوسیاناتها مشتقاتی از ایزوسیانیک اسید، H-N=C=O هستند که گروه آلکیل یا آریل مستقیماً از طریق نیتروژن به NCO متصل شده است. این مواد به فراوانی در تهیه مشتقات اوره استفاده شده‌اند [۲۰ و ۲۱]. واکنش کلی ایزوسیاناتها با آمین‌ها در شکل ۶ آمده است.



شکل ۶- تصویر واکنش کلی ایزوسیاناتها با آمین‌ها



شکل ۳- تصویر واکنش تری فسژن با نوکلئوفیل برای سنتز اوره‌ها

استفاده از کربامیل کلرید

کربامیل کلریدها دارای فرمول عمومی $\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOCl}$ می‌باشند. با توجه به اینکه این ترکیبات به صورت تجاری در دسترس هستند، لذا می‌توان از آن‌ها به منظور تهیه مشتقات اوره استفاده کرد. از این روش نیز به فراوانی برای تهیه آزمایشگاهی و صنعتی مشتقات یک، دو و سه استخلافی اوره استفاده می‌شود. واکنش کربامیل کلرید با آمین به ویژه آمین‌های غیرفعال و دارای ممانعت فضایی در شرایط دمایی بالا و در حضور بازهایی مثل تری‌اتیل آمین انجام می‌شود [۱۱].

استفاده از مشتقات کربونیک اسید

اخیراً برخی از مشتقات کربونیک اسید نظیر کلروفورمانها برای تهیه اوره‌های نامتقارن مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۴-۱۲]. این دسته از ترکیبات از واکنش فسژن با مشتقات فنل بدست می‌آیند. از آنها می‌توان برای سنتز اوره با استفاده از گروههای آمین فعال استفاده کرد.

استفاده از دی آریل کربوناتها

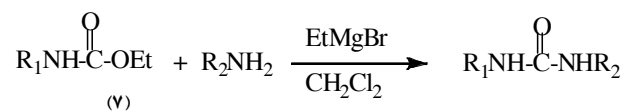
دی آریل کربوناتها با ساختار عمومی $\text{R}'\text{OCOOR}$ از جمله مشتقات فسژن هستند که با آمین نوع اول به آرامی واکنش داده و کربامات‌های مربوطه را با جایگزین کردن گروه‌های آروماتیک ایجاد می‌کنند. واکنش بعدی کربامات با آمین نوع اول یا دوم، اوره‌های متقارن یا نامتقارن با بازده بالا ایجاد می‌کند [۱۵].

استفاده از N و N' - کربونیل دی آزولها

واکنشگرهای ملایمی مانند N و N' - کربونیل دی ایمیدازول (۴) [۱۶] یا N و N' - کربونیل بیس تری آزول (۵) [۱۷] نیز برای سنتز اوره‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مهمترین مزیت این روش،

- استفاده از کربامات

کربامات ها (۷) از جمله مشتقات ایزوسیانات هستند که از واکنش ایزوسیانات با الکلها تشکیل می شوند [۲۲]. از این ترکیبات برای سنتز اوره های N,N' دو استخلافی نامتقارن استفاده شده است [۲۳] (شکل ۷).



شکل ۷- واکنش کلی کربامات ها با آمین ها

- استفاده از دی اکسید کربن

استفاده از کاتالیزورهای مختلف فسفر در حضور CO₂ یکی از روشهای متداول در سنتز آریل اوره های دو استخلافی متقارن است [۲۴]. در این روش، از واکنش کمپلکس های مختلف فسفر مثل دی فنیل فسفیت در پیریدین و دی اکسید کربن، اوره های متقارن بدست می آید [۲۵]. در مورد خود اوره، روش بسیار ساده استفاده از گوگرد و آمونیاک در حضور CO₂ از جمله روش های موثر برای سنتز این ترکیب است [۲۶].

- استفاده از مونوکسید کربن

استفاده از کاتالیزورهای کبالت در کنار مونوکسید کربن برای سنتز آریل اوره های دو استخلافی متقارن مثل N و N' دی فنیل اوره بسیار مرسوم است. کبالت در حضور نیکل [۲۷] و یا استاین [۲۸] عمل کاتالیزوری را انجام می دهد. با استفاده از مونوکسید کربن در حضور سلنیم سنتز این ترکیبات به صورت اکسایشی با استفاده از اکسیژن انجام می شود [۲۹].

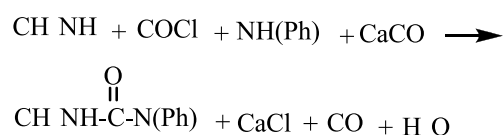
سنتز اوره های چهار استخلافی متقارن در شرایط اکسایشی با استفاده از کاتالیزور پالادیم (Pd) همانند CO₂ انجام می شود [۳۰].

۳-۲- روش های تهیه آکاردیت II

آکاردیت II یا N و N- دی فنیل- N' متیل اوره با ساختار کلی Ph₂NCONHCH₃ جزو اوره های سه استخلافی است که دارای اهمیت فراوان به خصوص در صنایع سوخت و صنایع نظامی می باشد. این اهمیت، منجر به انجام مطالعاتی برای سنتز و بهینه سازی روش های سنتزی این ماده شده است. در ذیل به شرح روشهای مختلف تهیه این ماده می پردازیم.

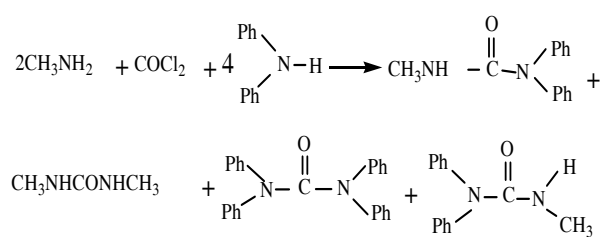
- سنتز آکاردیت II با استفاده از فسژن

واکنش آمین با فسژن به عنوان روشی موثر و جذاب برای تولید اوره در سطح صنعتی به کار می رود. در آلمان، آکاردیت II با استفاده از مقادیر هم ارز دی فنیل آمین و متیل آمین حل شده در تتراکلرید کربن و واکنش آن با فسژن در حضور آهک سنتز شده است [۳۱]. در شکل ۸، تصویر واکنش نشان داده شده است.



شکل ۸- واکنش سنتز آکاردیت II با استفاده از فسژن

مخلوط کردن هم زمان دو نوع آمین همراه با فسژن منجر به تولید محصولات جانبی فراوان مانند N و N'- دی متیل اوره و N و N' و N'- تترافنیل اوره می شود. لذا بازده واکنش نسبتاً پایین بوده و خالص سازی شامل مراحل پیچیده جدا کردن انواع اوره از یکدیگر و از مواد اولیه اضافی است که به لحاظ صرف زمان طولانی برای مراحل جداسازی روشی مطلوب محسوب نمی شود (شکل ۹).



شکل ۹- نمایش واکنش مخلوط دو نوع آمین با فسژن

به طور معمول برای سنتز آکاردیت II با استفاده از فسژن در مقادیر کم در فرآیندهای ناپیوسته^۱ آمین رقیق شده به آرامی به مقادیر اضافی از محلول سرد شده فسژن اضافه می شود [۲۲]. واکنش این دو با هم N و N- دی فنیل کربامیل کلرید را تولید می کند که باید از محصولات جانبی احتمالی و مواد اولیه اضافی جدا شود.

در فرآیند تولید پیوسته^۲ مقداری از مواد اولیه با هم مخلوط شده تا دوغابی از کربامیل کلرید مربوطه را تولید کند دمای راکتور در حد

۱- Batch

۲- Continuous

به عنوان روش سنتزی صنعتی آکاردیت II از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد [۲۰ و ۲۱].

متیل ایزوسیانات ترکیبی بسیار فعال بوده و در واکنش با آمین، اوره مربوطه را تولید می‌کند. نتیجه واکنش بصورت تک محصولی بوده و از نظر عدم تولید محصولات جانبی متنوع، واکنشی خالص و با بازده مناسب است.

واکنش فوق می‌تواند درحالی بی‌اثر مثل کلروفرم، تولوئن، دی‌متیل اتر و هگزان انجام شود. دمای واکنش از حدود ۰°C تا حدود رفلاکس وابسته به فعالیت آمین استفاده شده تنظیم می‌شود. با توجه به اینکه دی‌فنیل آمین دارای قدرت بازی کمی است، واکنش تولید آکاردیت II در دمایی حدود ۱۰۰°C انجام می‌شود. بدلیل فعالیت پایین دی‌فنیل آمین جهت افزایش سرعت واکنش تهیه آکاردیت II از مواد اسیدی مثل اسید استیک، بنزوتیک اسید، دی-پتیل فسفات، پاراتولوئن سولفونیک اسید یا بنزول برای فعال کردن متیل ایزوسیانات (واکنشگر) استفاده می‌شود.

۳-۳- مقایسه روشهای سنتز مشتقات اوره و آکاردیت II

در جدول ۲ خلاصه‌ای از ویژگی‌های روش‌های مختلف سنتز مشتقات اوره با ذکر مزایا و معایب هر روش و همچنین بررسی قابلیت انجام این روش‌ها درمقیاس آزمایشگاهی و صنعتی آکاردیت II، جهت انجام مقایسه بین این روش‌ها و انتخاب روش بهینه آورده شده است.

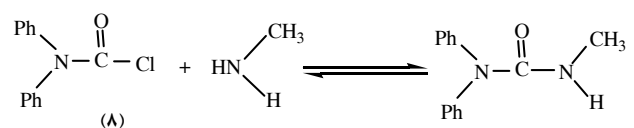
۴-۳- انتخاب روش بهینه سنتز آکاردیت II

با توجه به بررسی‌های انجام شده سه روش استفاده از فسژن، کربامیل کلرید و ایزوسیانات به عنوان روش‌هایی که قابلیت تولید ترکیب آکاردیت II را دارند مطرح هستند (جدول ۲). از بین روشهای اشاره شده فسژن ماده‌ای فرار و گازی، بسیار سمی و شدیداً خورنده است. این عوامل، حمل و نقل و نگهداری و استفاده از آن را بسیار محدود می‌کند. لذا به منظور سنتز ماده‌ای در مقادیر زیاد باید سعی در اجتناب از بکار بردن چنین مواد سمی داشته باشیم. همچنین سنتز آکاردیت II نیازمند جداسازی کربامیل کلرید از محصولات جانبی و مواد اولیه اضافی و اسید تولید شده است که این عمل منجر به صرف هزینه و دقت زیاد و در عین حال پائین بودن بازده می‌شود.

انحلال کربامیل کلرید (۸۰-۱۰۰°C) است. سپس دوغاب به راکتور جدا کننده هدایت شده و پس از تولید HCl مقدار اضافی فسژن از آن جدا می‌شود. سپس در راکتور تفکیک‌کننده اوره‌ها و محصولات جانبی احتمالی با استفاده از تقطیر جزء به جزء جدا می‌شوند [۲۲]. پس از جداسازی کربامیل کلرید، آن را تحت واکنش با متیل آمین قرار می‌دهند تا آکاردیت II تهیه شود.

- سنتز آکاردیت II با استفاده از N,N- دی فنیل کربامیل کلرید

N و N- دی فنیل کربامیل کلرید (۸) با آمین مورد نظر واکنش داده و اوره‌های سه استخلافی را تولید می‌کند (شکل ۱۰).

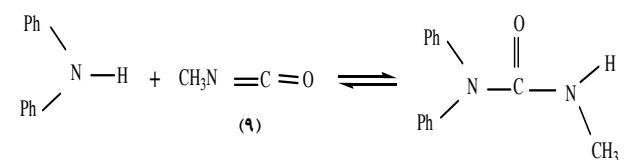


شکل ۱۰- واکنش ترکیب N و N- دی فنیل کربامیل کلرید با آمین

این واکنش در حلالهای بی اثر مثل کلروفرم و دی اتیل اتر انجام می‌شود.

- سنتز آکاردیت II با استفاده از متیل ایزوسیانات

از واکنش متیل ایزوسیانات (۹) با آمین‌های مختلف مانند دی‌فنیل آمین اوره‌های سه استخلافی مانند آکاردیت II تولید می‌شود (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- واکنش متیل ایزوسیانات با دی فنیل آمین

این واکنش برگشت پذیر است به طوری که با حرارت دادن آکاردیت II در ۲۴۰-۹۰°C، ۱ مول متیل ایزوسیانات و ۱ مول دی‌فنیل آمین بدست می‌آید. با توجه به تهیه متیل ایزوسیانات از روشهای مختلف بخصوص از روشهای غیرفسژنی، روش فوق

جدول ۲- مقایسه روشهای مختلف سنتز مشتقات اوره و بررسی قابلیت کاربرد آنها در سنتز آکاردیت II

ردیف	روش	واکنشگر	مزایا	معایب	امکان سنتز آکاردیت II در	
					آزمایشگاه	صنعت
۱	روشهای برپایه استفاده از فسژن	فسژن	قابلیت استفاده برای سنتز اوره‌های متنوع و چند استخلافی- بازده بالا- در دسترس بودن تجاری و در مقادیر بالا- واکنش پذیری بالا- انجام واکنش در حضور حلال‌های در دسترس و متنوع	گازی بودن و سمیت بالا- خاصیت خوردگی تجهیزات فسژن- محدودیت حمل و نقل، نگهداری و استفاده از آن- استفاده از فسژن اضافی حین واکنش- وجود مراحل متعدد جداسازی	-	+
۲		دی‌فسژن	مابع بودن ترکیب در مقایسه با فسژن گازی و سمیت کمتر نسبت به آن- کارایی استوکیومتری بالا (فسژن $1\text{eq} = 2\text{eq}$ دی‌فسژن) بازده بالا- واکنش پذیری بالا	در دسترس نبودن در مقادیر زیاد- اضافه شدن مراحل سنتزی (سنتز دی فسژن)	+	-
۳		تری‌فسژن	جامد بودن ترکیب- فراربت کم، پایداری بالا در مقایسه با فسژن گازی- وزن کردن، حمل و نقل و نگهداری راحت- کارایی استوکیومتری بالا- سمیت کمتر- واکنش پذیری بالا- گزینش پذیری بالا نسبت به نوکلئوفیل- امکان استفاده از حلال‌های متنوع	در دسترس نبودن در مقادیر زیاد- اضافه شدن مراحل سنتزی (سنتز تری فسژن)	+	-
۴		کربامیل کلرید	در دسترس بودن تجاری برخی مشتقات- کاهش مراحل سنتزی- سنتز در حضور حلال‌های متنوع	حد واسط بودن ماده اولیه (سنتز از فسژن)- استفاده از گیرنده اسید- تولید اسید در حین واکنش	+	+
۵		دی‌آریل کربنات	تک مرحله ای بودن واکنش- عدم نیاز به جداسازی حد واسط- سنتز مناسب اوره‌های ۲ استخلافی	سرعت واکنش پایین با آمین نوع اول و آمین‌های غیرفعال مثل دی فنیل آمین- نیاز به استفاده از آمین اضافی برای واکنش	-	-
۶		N و N' - کربنیل دی‌آزول	غیرسمی بودن ماده- عدم تولید اسید حین واکنش- قابلیت استفاده برای سنتز اوره ۴ استخلافی- روش سنتز ساده خود ترکیب- عدم نیاز به جداسازی حد واسط‌ها- تک مرحله ای بودن واکنش	اضافه شدن مراحل سنتز به علت تولید مواد اولیه	-	-
۷		دی‌متیل دی تیوکربنات	عدم استفاده از فسژن در سنتز ماده- جایگزین مناسب فسژن- امکان سنتز اوره‌های ۱ و ۲ استخلافی	حساسیت به ممانعت فضایی- عدم استفاده برای سنتز اوره ۳ و ۴ استخلافی	-	-
۸	روشهای برپایه استفاده از مشتقات ایزوسیانات	ایزوسیانات	قابل استفاده برای انواع اوره‌ها- گازی نبودن و سمیت کمتر نسبت به فسژن- استفاده در حضور حلال‌های متنوع- بازده بالا- عدم تولید محصولات جانبی- واکنش پذیری بالا- تک مرحله ای بودن و عدم نیاز به جداسازی حدواسط‌ها- در دسترس بودن تجاری مواد اولیه- مدت زمان کم واکنش	سمیت نسبی ماده اولیه- استفاده از باز یا اسید برای آمین‌های غیرفعال	+	+
۹		کربامات	غیرسمی بودن ماده- سنتز راحت از ایزوسیانات- سنتز مناسب اوره‌های دو استخلافی نامتقارن	واکنش پذیری پائین- نیاز به کاتالیزور- عدم واکنش با آمین‌های غیرفعال مثل دی فنیل آمین- بازده پائین- اضافه شدن مراحل سنتزی- عدم استفاده برای سنتز اوره ۴ استخلافی	-	-
۱۰		CO_2	واکنشگر مناسب برای سنتز آریل اوره‌های متقارن دو استخلافی- در دسترس بودن ماده اولیه- سمی نبودن مواد	حساسیت پایین نسبت به آمین‌های غیرفعال- عدم استفاده در سنتز اوره‌های نامتقارن	-	-
۱۱	کربونیله کردن	CO	واکنشگر مناسب برای سنتز آریل اوره‌های متقارن چهار استخلافی- در دسترس و سمی نبودن مواد اولیه	حساسیت پایین نسبت به آمین‌های غیرفعال- عدم استفاده در سنتز اوره‌های نامتقارن	-	-

دوپایه مورد استفاده قرار می‌گیرد، ترکیب N,N-دی فنیل-N'-متیل اوره یا آکاردیت II می‌باشد. روش‌های مختلفی برای سنتز آکاردیت II وجود دارند که چه بعضی از روشهای اشاره شده به لحاظ خیلی از ملاحظات از جمله مسائل ایمنی روش مناسبی برای سنتز آزمایشگاهی می‌باشند، منتها با مقایسه مزایا و معایب هر کدام از این روش‌ها و در نظر گرفتن امکان افزایش مقیاس تولید (قابلیت فرآیندپذیری روش انتخابی، در دسترس بودن مواد اولیه، مقرون به صرفه بودن روش، در نظر گرفتن مسائل زیست محیطی، داشتن راندمان بالای واکنش) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که استفاده از متیل ایزوسیانات بهترین روش سنتز آکاردیت II می‌باشد. زیرا این واکنشگر نسبت به فسژن از سمیت کمتری برخوردار بوده و حالت مایع این ماده نیز باعث راحت‌تر شدن کار با آن می‌شود.

بعلاوه در این روش، ایزوسیانات با آمین اندکی واکنش داده و محصول مورد نظر را با بازده بالا و تقریباً خالص تولید می‌کند و از طرف دیگر سنتز ایزوسیانات از طریق روش‌هایی بدون استفاده از فسژن امکان پذیر می‌باشد.

علاوه بر این کربامیل کلرید خود یک ماده حد واسط است که ممکن است بطور تجاری در دسترس باشد لذا بخوبی می‌تواند در سطح آزمایشگاهی برای سنتز آکاردیت II استفاده شود. اما در مقادیر صنعتی خود کربامیل کلرید باید از فسژن تهیه شود. لذا روش سنتز با استفاده از ایزوسیانات ترجیح داده می‌شود. علاوه بر سمیت کمتر این ماده در مقایسه با فسژن، حالت ترکیب مایع این ماده نیز باعث راحت‌تر شدن کار با آن می‌شود. بعلاوه در این روش ایزوسیانات با آمین بطور کمی واکنش داده و محصول مورد نظر را با بازده بالا و تقریباً خالص تولید می‌کند و از طرف دیگر سنتز ایزوسیانات از طریق روش‌های بدون استفاده از فسژن امکان پذیر می‌باشد. با در نظر گرفتن کلیه موارد اشاره شده می‌توان نتیجه گرفت که مناسب‌ترین روش جهت سنتز آکاردیت II استفاده از روش ایزوسیانات می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

برای حفظ ثبات کیفیت و بالستیک پیشرانها در طی مدت عمر، یکی از پایدار کننده‌های مهمی که در فرمولاسیون پیشرانها جامد

۵- مراجع

- [1]. Bohn, M. A. and Volk, F.; Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 17, p. 171 (1992).
- [2]. Ibid, Vol. 19, p. 266 (1994).
- [۳]. فارغی علمداری، رضا؛ هراتی، مرتضی و ذکری، نگار؛ پایدارکننده های شیمیایی پیشرانه های جامد دو پایه، نشریه تحقیق و توسعه مواد پراورزی، سال دوم، شماره ۲، ۱۳۸۵، ص ۵-۱۲.
- [4]. <http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20641>.
- [5]. <http://www.main.co.il/mainweb/products1/fine/akardite2.asp>.
- [6]. Bethesda, M. D U.S. Department of Health and Human Services. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, (1993).
- [7]. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Methyl Isocyanate. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, (1993).
- [8]. Amoores, J. E. and Hautala, E.; Journal of Applied Toxicology, Vol.3(6), p.272 (1983).
- [9]. Dodd, D. E., Flower, E. H.; Journal of Applied Toxicology, Vol.7, p.502 (1986).
- [10]. HSDB, Hazardous Substances Data Bank. TOMES, Vol 25. Denver, CO: Micromedex, Inc. Expires 07/31/95.
- [11]. Hagemann, H. Houben-Weyl: Kohlenlaure-Derivate, Thieme, G. New York, (1983).
- [12]. Arlt, D. Ger.Pat. 1,668,109 (1968).
- [13]. (a) Pfirschke J.; Ger.Pat. 947,471 (1953); (b) Herweh J. E. and Kaufmair, W.; J. Heterocyclic. Chem., Vol.8, p.983 (1971).
- [14]. Ulenning, H. G.; Ger.Pat. 227,004 (1966).
- [15]. Hentsche, F., Zengel, H. and Bergfeld, M.; U.S.Pat. 4,223,145 (1979).
- [16]. Capuano, L.; Chem. Ber., Vol.106, p.312 (1973).
- [17]. Bredereck, H., Simchen, G. and Goknel, E.; Chem. Ber., Vol.103, p.236 (1970).

- [18]. Boers, N., Marco ,P. C. and Willem de Klerk (Wim), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 30, p.356 (2005).
- [19]. Trenbeath, S. L., Feldman, A. M. and Nummy L. J.; U.S.Pat. 4,377,530 (1983).
- [20]. Basha, A.; Tetrahedron lett, 29, 2525 (1988).
- [21]. Wolfram, K.; Joachim, F.; U.S.Pat, 4,820,871 (1989).
- [22]. McGhee, W. D. and Waidman T. E.; U.S.Pat. 5,189,205 (1993).
- [23]. Etienne, A., Bonte, B. and Druet, B.; Bull. Soc. Chim. Fr. 251, 1972 (1972).
- [24]. Singh, B., Chang, L. W. and Forgione P. S. U.S.Pat. 4,439,616 (1984).
- [25]. Wurtz, A., Compt. Rend. Vol.27, p.242 (1848).
- [26]. Hagemann, H.; Angew. Chem., Vol.89, p.789 (1977).
- [27]. Hagemann, H.; Ger. Pat. 2,408,069 (1975).
- [28]. Gum, W., Riese, W., Ulrich, H.; "Reaction Polymers", Hanser-Verlag, Munich, pp. 75-96. (1992).
- [29]. Blankenship, M. J. Riese, W and Ulrich, H., "Reaction Polymers", New York, Oxford University Press, Vol.61, p. 788 (1992).
- [30]. Ibid, p. 771 (1992).
- [31]. <https://fscimage.fishersci.com/msds/95565.htm>.