

## بررسی عوامل مؤثر در انتخاب پایدارکننده برای پیشرانه های جامد دو پایه

رضا فارغی علمداری\*<sup>۱</sup>، مرتضی هراتی<sup>۲</sup> و نگار ذکری<sup>۳</sup>

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\* E-mail: reza\_fareghi@yahoo.com

### چکیده

یکی از عوامل مهم و اثرگذار در پایداری یک پیشرانه، نوع و میزان پایدارکننده موجود در آن می باشد. با توجه به اینکه علت اصلی ناپایداری شیمیایی ایجاد شده در پیشرانه های جامد دو پایه بر اساس آزاد شدن گاز  $NO_2$  حاصل از تجزیه نیترات استرها می باشد، لذا از یک پایدارکننده مناسب جهت حذف این گازها در ساختار پیشرانه استفاده می گردد. استفاده از پایدارکننده باعث جلوگیری از وقوع واکنش های اکسیداسیون خودبخود پیشرانه و نتیجتاً کند شدن سرعت فرایند تجزیه و تخریب پیشرانه ها می گردد. در این مقاله ضمن بررسی اثر نوع و درصد پایدارکننده ها در پایداری شیمیایی پیشرانه ها، عوامل مؤثر در انتخاب یک پایدارکننده شیمیایی مناسب برای یک پیشرانه جامد دو پایه بررسی شده و نیز پایدارکننده های مختلف مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته اند. همچنین لزوم استفاده از یک پایدارکننده ثانویه در فرمولاسیون های پیشرانه و نقش آن در پایداری پیشرانه مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

**واژه های کلیدی:** پیشرانه جامد دو پایه، پایدارکننده شیمیایی، پایدارکننده های ثانویه، گرمای احتراق، نیترات استر

### ۱. مقدمه

نتیجه برای افزایش عمر انبارداری پیشرانه ها مورد استفاده می گیرند. عوامل زیادی در پایداری یک پیشرانه مؤثر می باشند. رطوبت و دما از جمله عوامل تأثیرگذار در پایداری پیشرانه ها بوده که در زمان انبارداری محصولات نیز این عوامل بسیار حائز اهمیت می باشند.

پایدارکننده ها عموماً موادی هستند که به مقدار اندک در ترکیبات یا مخلوط ها بکار رفته و باعث پایدار شدن آنها می گردند. در مورد پیشرانه ها عموماً پایدارکننده ها جهت کنترل سرعت تجزیه نیترات استرها و در

۱- استادیار

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد

۳- کارشناسی ارشد

شکل و ابعاد گرین (خصوصاً قطر web) نیز می تواند در پایداری پیشرانه تأثیر گذار باشد به نحوی که در قطره های کم نفوذ و نهایتاً خروج گازهای اکسید ازت از داخل پیشرانه و عدم تجمع آن در داخل می تواند به افزایش پایداری کمک کند [۱].

یکی دیگر از عوامل مهم که بر روی پایداری شیمیایی پیشرانه ها تأثیر می گذارد ماهیت افزودنی های موجود در پیشرانه می باشد. از بین این مواد می توان به تأثیر تعدیل کننده های خواص بالستیکی یعنی نمکهای سرب و مس اشاره نمود [۲]. البته اکثر مواد ژلاتینه کننده که به جهت تسهیل در فرآیند تولید به پیشرانه ها اضافه می گردند علاوه بر نقش ژل کنندگی در داخل پیشرانه اثر پایدار کنندگی خود را بوسیله تغییرات فیزیکی روی ساختمان نیترو سلولز نشان می دهند. ژل کننده هایی مانند کامفور، نیترو بنزن، دی نیترو تولوئن، استیل سلولز و ... از این دسته هستند [۳]. همچنین نیترو گوانیدین نیز از جمله این مواد می باشد که اثرات پایدار کنندگی نیز دارد.

علاوه بر عوامل یاد شده، عواملی مانند درصد و نوع پایدار کننده نیز در پایداری شیمیایی پیشرانه ها تأثیرگذار می باشد. با توجه به اینکه علت اصلی ناپایداری شیمیایی ایجاد شده در پیشرانه های جامد دو پایه بر اساس آزاد شدن گاز  $NO_2$  حاصل از تجزیه نترات استرها می باشد، لذا از یک پایدار کننده مناسب در ساختار پیشرانه استفاده می گردد که در نتیجه حذف این گازها و جلوگیری از واکنش های اکسیداسیون خود به خود پیشرانه و نتیجتاً کند شدن سرعت فرایند تجزیه و تخریب پیشرانه ها صورت می گیرد. با توجه به موارد گفته شده، در این قسمت ابتدا به بررسی تأثیر نوع و درصد پایدار کننده ها در پایداری شیمیایی پیشرانه ها و در قسمت های بعدی به بررسی عوامل مؤثر در انتخاب یک پایدار کننده شیمیایی برای یک پیشرانه جامد دو پایه خواهیم پرداخت.

#### - درصد پایدار کننده در پیشرانه ها

میزان مصرف پایدارکننده در یک پیشرانه ارتباط نزدیکی با میزان گرمای احتراق (Heat of explosion) آن پیشرانه دارد. اگر سطح انرژی زایی یک آمیزه افزایش یابد باعث افزایش سرعت تولید گازهای اکسید ازت می گردد لذا با افزایش گرمای احتراق میزان درصد پایدار کننده نیز باید افزایش یابد بعنوان مثال اندازه گیری پایداری دو پیشرانه با فرمولاسیون یکسان، یکی دارای ۹۰۰ کالری بر گرم و دیگری با ۱۱۰۰ کالری بر گرم گرمای احتراق، با مقدار مساوی از پایدار کننده

دی فنیل آمین مشخص گردید که اولی به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد و دیگری در مدت ۸۰ دقیقه در همان دما و شرایط پایدار می باشند. لازم به ذکر است برای یک پیشرانه که دارای گرمای احتراقی معادل ۱۱۰۰ کالری بر گرم می باشد افزایش بیش از ۲ درصد پایدار کننده تأثیری بر روی پایداری بیشتر پیشرانه ندارد. آنچه که در تعیین درصد پایدار کننده در پیشرانه بسیار حائز اهمیت می باشد این است که با توجه به اینکه گرمای احتراق تمامی پایدار کننده ها منفی می باشد و افزایش اینگونه مواد می تواند بر روی گرمای احتراق کل پیشرانه اثرات منفی گذاشته و باعث کاهش آن گردد لذا میزان پایدار کننده در پیشرانه باید به دقت تعیین گردد بنحوی که با کمترین درصد پایدار کننده به پایداری مورد انتظار پیشرانه رسید.

لازم به ذکر است که درصد پایدار کننده به انتخاب نوع پایدار کننده نیز بستگی دارد چرا که پایدار کننده ها با درصد های مساوی می توانند اثرات پایداری متفاوتی داشته باشند. در جدول (۱) نتایج بررسی پایداری بدست آمده برای یک پیشرانه با درصد یکسانی از پایدارکننده های مختلف نشان داده شده است [۱].

میزان استفاده از پایدار کننده در پیشرانه های بر پایه نترات استر معمولاً کمتر از ۲ درصد می باشد در جدول (۲) تعدادی از پیشرانه ها و نوع و میزان پایدار کننده مورد استفاده در آنها آمده است.

جدول ۱- نتایج پایداری بدست آمده برای پیشرانه با درصد یکسانی از پایدارکننده های مختلف

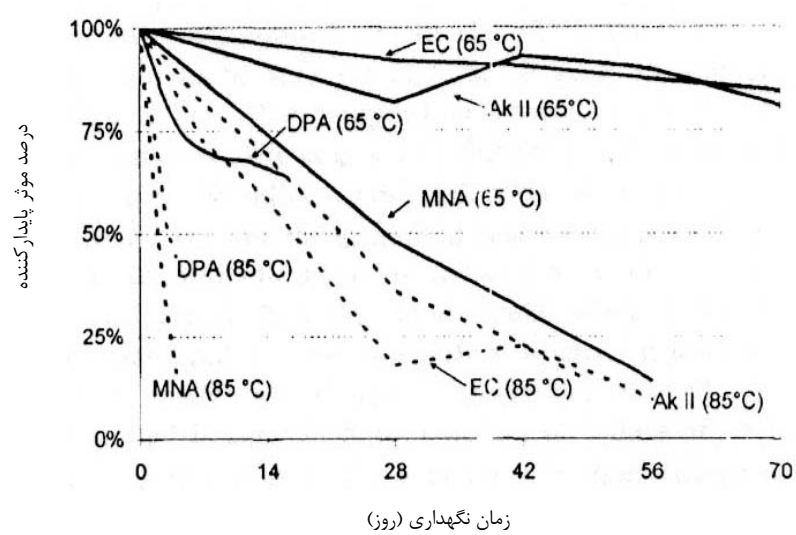
نوع پایدار کننده (مقدار %)	نتیجه تست پایداری در ۱۲۰ درجه سانتیگراد (دقیقه)
سانترالیت	۶۰
2-NDPA <sup>1</sup>	۸۰
MNA <sup>2</sup>	۱۰۰
رزورسینول	۸۰
2-NDPA(1%) MNA(1%)	۹۰
2-NDPA(1%) رزورسینول (1%)	۶۵

1- Nitrodiphenylamine

2- N-Methyl-2,4-Nitro aniline

جدول ۲- تعدادی از پیشرانه ها و نوع و میزان پایدار کننده بکار رفته در آنها

ترکیب	عنوان اختصاری پیشرانه	M1	M10	M12	M13	M2	M5	M15	M17	M31A1
نیتر و سلولز		۸۵	۹۸	۹۷/۷۰	۵۷/۳۰	۷۷/۴۵	۸۱/۹۵	۲۰	۲۲	۲۰
نیتر و گلسیرین		-	-	-	۴۰	۱۹/۵	۱۵	۱۹	۲۱/۵	۱۹
نیتر و گوانیدین		-	-	-	-	-	-	۵۴/۷	۵۴/۷	۵۴
دی نیتر و تولوئن		۱۰	-	-	-	-	-	-	-	-
دی اتیل فتالات		۵	-	-	-	-	-	-	-	۴/۵
دی فنیل آمین		-	۱	۰/۸	۰/۲	-	-	-	-	-
اتیل سنترالیت		۱	-	-	۱	۰/۶	۰/۶	۰/۶	۱/۵	۱
نیترات باریم		-	-	-	-	۱/۴	۱/۴	-	-	-
نیترات پتاسیم		-	-	-	-	۰/۷۵	۰/۷۵	-	-	-
کربنات سرب		۱	-	-	-	-	-	-	-	-
سولفات پتاسیم		۱	۱	۰/۷۵	۱/۵	-	-	-	-	۱/۵
قلع		-	-	۰/۷۵	۰/۰۵	-	-	-	-	-
گرافیت		-	۱	-	-	۰/۳	۰/۳	-	-	-
کراپولیت		-	-	-	-	-	-	۰/۳	-	-



شکل (۱): منحنی میزان کاهش مقدار پایدار کننده ها طی زمان نگهداری پیشرانه در دماهای ۶۵ و ۸۵ درجه سانتی گراد [۶]

### - خواص یک پایدارکننده مناسب

یک پایدارکننده مناسب علاوه بر اینکه بعنوان پایدارکننده باید وظیفه خود را به نحو مطلوبی انجام دهد بایستی دارای خواص دیگری نظیر: قابلیت امتزاج بالا با سایر اجزای پیشرانه، فراربت پایین، واکنش پذیری پایین با سایر اجزاء پیشرانه، دارای سرعت مناسب برای واکنش نیتراسیون (در مقایسه با سرعت واکنش تجزیه نترات استرها) و نهایتاً مشتقات نیتروزه آن پایداری حرارتی خوبی داشته باشند [۱].

با توجه به اینکه در خصوص بررسی انواع پایدارکننده ها، تقسیم بندی آنها و بررسی مکانیسم عملکرد آنها قبلاً موارد به تفصیل گزارش شده است [۴]، لذا در این قسمت عوامل مؤثر در انتخاب یک پایدارکننده مناسب برای پیشرانه های جامد دو پایه مورد بررسی قرار می گیرد.

### ۲. انتخاب پایدارکننده مناسب برای پیشرانه های جامد دوپایه

تعدادی از پایدارکننده ها به دلیل ماهیت ذاتی شان قابل استفاده برای پیشرانه های دو پایه نیستند. بعنوان مثال دی فنیل آمین هرچند برای پیشرانه های تک پایه پایدارکننده مناسبی می تواند باشد ولی استفاده از آن به تنهایی در پیشرانه های دو پایه و سه پایه توصیه نمی شود زیرا به دلیل خاصیت بازی که دارد می تواند با NG واکنش داده و در نتیجه نمی تواند نقش پایدارکنندگی خود را به درستی ایفا کند [۵].

از این پایدارکننده عموماً در پیشرانه های دوپایه با درصد NG پایین و یا به همراه سایر پایدارکننده ها استفاده می شود. در دی فنیل آمین به دلیل اینکه گروههای فنیلی خاصیت کشندگی الکترون داشته و همچنین بخاطر وجود ممانعت فضایی در اطراف نیتروژن که باعث شده زوج الکترون نیتروژن براحتی در دسترس نباشد، نیترو آنیلین از دی فنیل آمین خاصیت بازی بیشتری دارد و تنها به دلایل ذکر شده این پایدارکننده نیز برای پیشرانه های دوپایه و سه پایه مناسب نمی باشد.

در سال ۲۰۰۵ گروه تحقیقاتی بورز و کلرک اثر میزان خاصیت بازی پایدارکننده روی میزان مصرف آن و در نتیجه میزان مناسب بودن جهت استفاده در چند نمونه پیشرانه را مورد مطالعه قرار دادند. چهار نمونه پیشرانه سه پایه با ۲۸ درصد نیترو سلولز و ۲۱ درصد نیترو گلسیرین و ۴۹ درصد نیترو گوانیدین به همراه ۴ پایدارکننده متفاوت تهیه شده و آنها را تحت دماهای ۶۵ و ۸۵ درجه سانتیگراد نگهداری

کرده اند و میزان کاهش پایدارکننده در طی نگهداری توسط روش HPLC مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه آن در شکل (۱) قابل مشاهده است. بر اساس این بررسی مشاهده می شود که سرعت کاهش پایدارکننده MNA از DPA نیز بیشتر می باشد [۷].

همچنین استفاده از پایدارکننده رزورسینول در پیشرانه های XLDB<sup>۱</sup> و CMDB<sup>۲</sup> به دلیل واکنش با ایزوسیانات (عامل شبکه ای کننده در پیشرانه ها) مناسب نمی باشد اما در عوض پایدارکننده های پارا نیترو آنیلین و پایدارکننده هایی از خانواده آروماتیکهای استخلاف شده با آلکوکسی به دلیل آنکه با ایزوسیانات واکنش نمی دهد و تاثیری روی واکنش ایزوسیانات با نیتروسولوز نمی گذارد می تواند برای اینگونه پیشرانه ها مناسب باشد [۸]. برای این دسته از پیشرانه ها استفاده از پایدارکننده دو جزئی متشکل از N-متیل پارا نیترو آنیلین و سیلیکات آلومینیوم با میزان ۲٪ می تواند مفید باشد [۶].

**- عوامل مؤثر در انتخاب یک پایدارکننده مناسب برای یک پیشرانه**

با توجه به اینکه یک پایدارکننده علاوه بر خاصیت پایداری می تواند خواص دیگری نیز داشته و تاثیرات مناسب و یا مخربی بر روی سایر پارامترهای پیشرانه داشته باشد لذا انتخاب یک پایدارکننده مناسب برای یک پیشرانه کار بسیار پیچیده ای می باشد. به هر حال با توجه به درصد پایین پایدارکننده داخل پیشرانه تاثیر نوع و مقدار آن بر روی پارامترهایی مانند دانسیته، حساسیت به ضربه و اصطکاک و حرارت و الکتربسیته، ظرفیت حرارتی، هدایت گرمایی و ... چندان متصور نمی باشد. در اینجا به دو موضوع مقایسه ای که می تواند در انتخاب یک پایدارکننده مناسب تأثیرگذار باشد، اشاره می شود.

#### الف- تأثیر روی گرمای احتراق پیشرانه

یکی از مهمترین پارامترهای یک پیشرانه میزان گرمای احتراق آن است که می تواند ناشی از میزان این پارامتر در اجزای سازنده یک پیشرانه باشد. اگر اجزای تشکیل دهنده پیشرانه دارای گرمای احتراق بالایی باشند نهایتاً پیشرانه از کارایی مناسب تری برخوردار می باشد که این موضوع در انتخاب اجزای تشکیل دهنده فرمولاسیون پیشرانه بایستی

1- Cross Linked Double Based

2- Composite Modified Double Based

ب- اثرمیزان پایداری پایدار کننده ها روی پایداری پیشرانه ها  
 پایداری یک پیشرانه به مقدار زیادی متأثر از میزان پایداری پایدارکننده مورد استفاده می باشد. در اینجا به بررسی مقایسه ای دو پایدارکننده بر روی پیشرانه های دوپایه با درصد نیتروگلوسیرین بالا و پایین می پردازیم. چهار نمونه پیشرانه دوپایه با ترکیب نشان داده شده در جدول (۴) تهیه شده اند. نتایج بررسی کاهش درصد پایدارکننده در دو نمونه پیشرانه ای که با درصد پایین NG تهیه شده در دمای ۶۵/۵ درجه سانتی گراد در شکل (۲) آمده است.

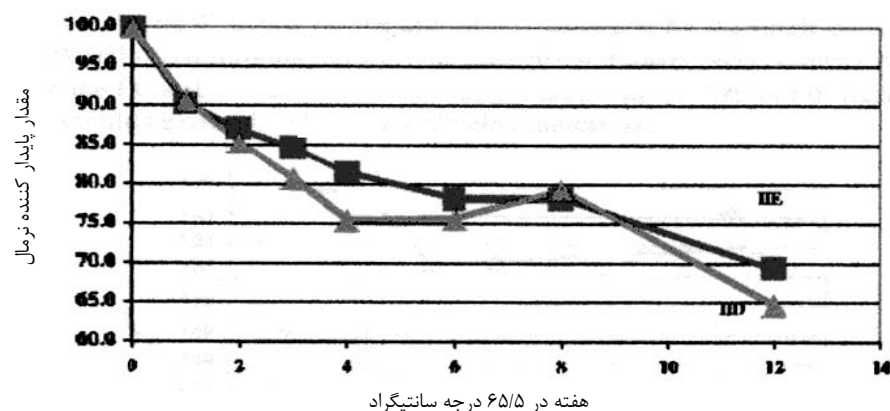
در نظر گرفته شود. البته بعید به نظر می رسد که درصدهای پایین از پایدارکننده اثرات مهمی بر روی میزان گرمای احتراق پیشرانه داشته باشد، اما درصد های بالا از آن قطعاً تأثیرگذار خواهد بود. تقریباً تمامی پایدارکننده های موجود دارای کالری منفی می باشند. در جدول (۳) گرمای احتراق یکسری پایدارکننده های متداول آورده شده است. همانگونه که در این جدول مشاهده می شود در بین پایدارکننده های ذکر شده ۲- نیترودی فنیل آمین دارای بالاترین گرمای احتراق می باشد، لذا استفاده از آن در پیشرانه می تواند اثر کمتری روی کاهش گرمای احتراق پیشرانه (کالری) داشته باشد.

جدول ۳- گرمای احتراق برخی از پایدار کننده های پیشرانه [۹و۱]

نوع پایدارکننده	آکاردیت ۱	آکاردیت ۲	آکاردیت ۳	سانترالیت ۱	سانترالیت ۲	سانترالیت ۳	دی فنیل آمین	۲- نیترو دی فنیل آمین	اتیل فنیل اورتان	دی فنیل اورتان	دی فنیل اوره	اتیل فنیل اوره
گرمای احتراق (کالری/ گرم)	-۲۲۸۳	-۲۳۰۰	-۲۳۷۸	-۲۳۸۱	-۲۲۹۹	-۲۳۶۷	-۲۶۸۴	-۱۵۴۸	-۱۶۳۹	-۲۲۲۷	-۲۷۳۹	-۲۲۳۶

جدول ۴- ترکیب چهار نمونه پیشرانه دو پایه

نوع پایدار کننده		دی فنیل آمین		اتیل سانترالیت	
عنوان اختصاری		IID	IIID	IIIE	IIIE
اجزای پیشرانه		۸۰	۶۲	۸۰	۶۲
نیترو سلولز (۱۳/۱٪ نیتروژن)		۱۰	۳۵	۱۰	۳۵
نیتروگلوسیرین		۱/۳	۱/۳	۱/۳	۱/۳
پایدار کننده		۸/۷	۱/۷	۸/۷	۱/۷
سایر اجزا		۸/۷	۱/۷	۸/۷	۱/۷



شکل (۲): منحنی مقدار کاهش درصد پایدار کننده در دو نمونه پیشرانه دوپایه با درصد NG پایین در دمای ۶۵/۵ درجه سانتی گراد

جدول ۵- نتایج آزمون Salmon Pink روی چهار نمونه پایدارکننده

نمونه	نتیجه تست در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد (دقیقه)
IIE	۶۵
IID	۸۰
IIIE	۴۵
IIID	۵۵

نتایج حاصل نشانگر این است که از بررسی دو جدول فوق برداشت می شود دو پایدارکننده ۲- نیترودی فنیل آمین و آکاردیت II از شرایط بهتری برخوردار هستند.

#### ۴. پایدارکننده های ثانویه

در فرمولاسیون اغلب پیشرانه ها مشاهده شده است که علاوه بر پایدارکننده اصلی پایدارکننده دیگری نیز مورد استفاده قرار گرفته است که دلایل آن در زیر آورده شده است.

۱- همانگونه که گفته شد دی فنیل آمین یکی از پایدارکننده های مناسب می باشد ولی به دلیل خاصیت بازی نمی توان آنرا در پیشرانه های حاوی نیترو گلسیرین استفاده نمود اما با افزایش مقداری ۲- نیترو دی فنیل آمین (به عنوان پایدارکننده) از خاصیت بازی در مجموع کاسته شده و بنابراین می توان از آن برای پیشرانه های دو پایه استفاده نمود. این امر در خصوص پایدارکننده PNMA (پارا نیترو متیل آنیلین) نیز مصداق دارد [۵].

۲- بعضی از پایدارکننده ها علاوه بر داشتن پایداری نقش ژلاتینه کنندگی را نیز دارا می باشند. به نظر می رسد که افزودن یک نوع پایدارکننده که خاصیت ژلاتینه کنندگی نیز دارد به همراه پایدارکننده ای که این خاصیت را ندارد جهت تسهیل در پروسه تولید ضروری باشد که نهایتاً این مسئله به پایداری شیمیایی پیشرانه نیز کمک می کند. به عنوان مثال اتیل سانتالیت علاوه بر خاصیت پایدارکنندگی خواص دیگری مانند زل کنندگی و کنترل کننده سرعت سوزش و کاهش دهنده دمای شعله و بهبود خواص مکانیکی را نیز دارد [۳]. بنابراین استفاده از این پایدارکننده به همراه یک پایدارکننده دیگر که دارای خواص پایداری بهتری می باشد، می تواند علاوه بر رسیدن به یک

بر روی این نمونه ها آزمون Salmon Pink<sup>1</sup> انجام پذیرفته است نتایج این تست ها در جدول (۵) نشان داده شده اند. همانگونه که در این جدول قابل مشاهده است دو پایدارکننده سانتالیت I و دی فنیل آمین به ترتیب به دلیل سرعت پایین واکنش با اکسیدهای ازت و داشتن خاصیت بازی و احتمال واکنش با NG جهت استفاده در پیشرانه های دو پایه به خصوص با درصد NG بالا مناسب نمی باشد. در شکل (۲) این موضوع مورد بررسی قرار گرفته است و میزان مصرف این پایدارکننده ها در نمونه های با درصد پایین NG مورد مقایسه قرار گرفته است. همانگونه که در این شکل مشخص است اختلاف در مصرف پایدارکننده طی ۱۲ هفته در دمای ۶۵/۵ درجه سانتیگراد چندان چشمگیر نمی باشد (در هفته ۱۲ میزان مصرف DPA ۳۵٪ EC ۳۰٪ می باشد).

ضمناً مصرف بیشتر DPA نشاندهنده فعالیت بیشتر DPA در جذب اکسیدهای ازت می باشد. طبیعی است که با توجه به سرعت پایین EC با گذشت زمان و افزایش میزان آزاد شدن اکسید ازت این سرعت پایین اجازه واکنش با اکسیدهای ازت را ندهد. لذا با توجه به اینکه در داخل پیشرانه هنوز EC وجود دارد ولی سرعت تجزیه نترات استر و آزاد شدن اکسید ازت از سرعت واکنش اکسید ازت با EC بیشتر شود و نهایتاً کاغذ معرف در تست Salmon Pink سریعتر دچار تغییر رنگ می گردد [۱۰].

#### ۳. ارزیابی و مقایسه پایدارکننده ها

برای ارزیابی و مقایسه بین پایدارکننده ها آزمایشهایی بر روی نمونه هایی از پیشرانه های با ۱۵ و ۳۰ درصد نیتروگلسیرین اما با درصد های مساوی از پایدارکننده های متفاوت (آکاردیت II، سانتالیت I، تری فنیل آمین، دی فنیل آمین و ۲ نیترو دی فنیل آمین) انجام شده و موارد زیر درخصوص آنها مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱].

۱- درصد کاهش وزن نمونه ها در دمای ۸۹°C طی ۱۰ روز

۲- زمان شروع واکنش های اتوکاتالیزتی

۳- میزان نشر گاز در طی ۱۰ روز

۴- مدت زمان نشر ۵ میلی لیتر بر گرم گاز

نتایج این بررسی ها در جداول (۶) و (۷) آورده شده است.

۱- آزمون حرارتی برای اندازه گیری پایداری پیشرانه

این دو پیشرانه در جدول (۸) نشان داده شده اند. پس از تهیه این پیشرانه ها آنها را تحت محیط هایی با درجه حرارت ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی گراد قرار داده و توسط روش HPLC میزان کاهش پایدار کننده و توسط تست کشش تغییر روی خواص مکانیکی مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج این آزمایشها در منحنی های شکل های (۳) و (۴) آمده اند.

پیشرانه پایدار سایر خصوصیات یک پیشرانه مطلوب را فراهم آورد. در سال ۲۰۰۱ گروه تحقیقاتی گونزالز تأثیر پایدار کننده ثانویه اتیل سانترا لیت در پایداری یک فرمولاسیون مشخص از پیشرانه را مورد بررسی قرار دادند [۱۰]. در این تحقیق دو پیشرانه با فرمولاسیون های زیر تهیه شده است. در یکی مخلوط پایدار کننده اتیل سانترا لیت (۱٪) و آکاردیت II (۱/۵٪) استفاده شده است ولی در فرمولاسیون دوم فقط آکاردیت II (۲٪) مورد استفاده قرار گرفته است. ترکیب درصد اجزای

جدول ۶- مقایسه عملکرد پایدار کننده های مختلف در پیشرانه های حاوی ۱۵٪ نیتروگلسیرین

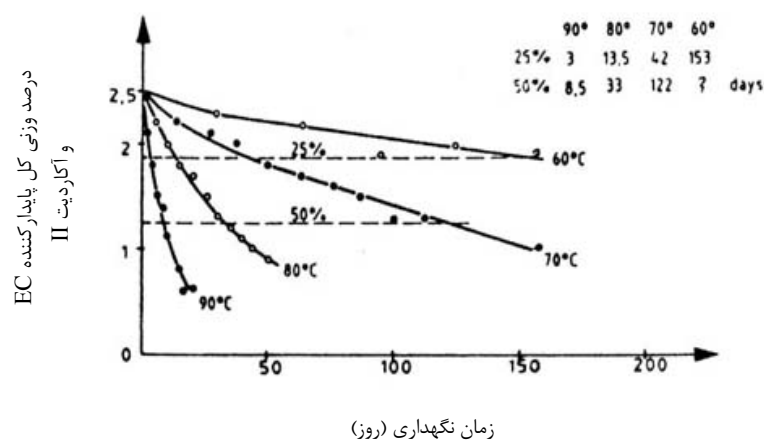
نتیجه تست برای نمونه های با ۱۵٪ نیترو گلسیرین										
۰/۹					۳					درصد پایدار کننده
تری فنیل آمین	دی فنیل آمین	۲-نیترو دی فنیل آمین	سانترالیت I	آکاردیت II	تری فنیل آمین	دی فنیل آمین	۲-نیترو دی فنیل آمین	سانترالیت I	آکاردیت II	نوع پایدار کننده
۱/۵	۱/۲	۱/۵	۱/۳	۱/۳۴	۱/۲	۱/۸	۰/۹	۱/۶۵	۱/۳۹	کاهش وزن پس از ۱۰ روز (%)
۳۰	۲۹	۳۰	۲۲	۵۳	۷۰	۴۷	۷۱	۳۱	۹۷	شروع واکنش اتوکاتالیزتی (روز)
۱/۹	۲/۳	۱/۵	۳	۲/۳	۱/۸	۵	۱/۱	۳/۲	۲/۴	میزان نشر گاز در طی ۱۰ روز (ml/g)
۲۱	۱۹	۲۶	۱۷	۲۶	۲۲	۱۰	۲۸	۱۵	۲۱	مدت زمان نشر ۵ ml/g (روز)

جدول ۷- مقایسه عملکرد پایدار کننده های مختلف در پیشرانه های حاوی ۳۰٪ نیتروگلسیرین [۱۱]

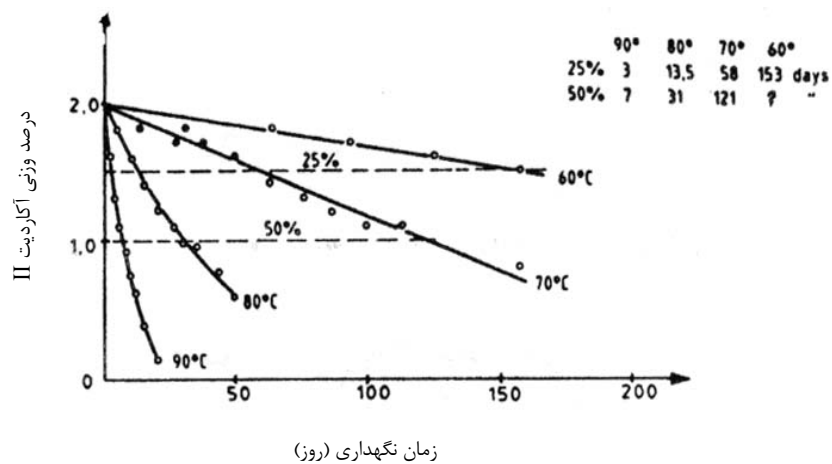
نتیجه تست برای نمونه های با ۳۰٪ نیترو گلسیرین										
۰/۹					۳					درصد پایدار کننده
تری فنیل آمین	دی فنیل آمین	۲-نیترو دی فنیل آمین	سانترالیت I	آکاردیت II	تری فنیل آمین	دی فنیل آمین	۲-نیترو دی فنیل آمین	سانترالیت I	آکاردیت II	نوع پایدار کننده
۰/۴۲	۰/۷۵	۰/۳۸	۰/۵۵	۰/۵۸	۰/۵۵	۱/۱۵	۰/۳۵	۰/۸	۰/۷۱	کاهش وزن پس از ۱۰ روز (%)
۱۱	۱۶	۱۳	۱۱	۳۰	۲۶	۲۲	۳۸	۲۱	۴۳	شروع واکنش اتوکاتالیزتی (روز)
۳/۲	۴	۲/۷	۴/۱	---	۵	۷	۱/۸	۴/۹	---	میزان نشر گاز در طی ۱۰ روز (ml/g)
۱۴	۱۲	۱۷	۱۲	---	۱۰	۷	۲۰	۱۰	---	مدت زمان نشر ۵ ml/g (روز)

جدول ۸- ترکیب درصد اجزای دو پیشرانه مورد مقایسه

DBE 44/36	DBE 470/114	
۴۸/۱(۱۲/۶٪ N:mix of ۱۱/۶٪+۱۳/۴٪)	۴۸ (۱۲/۶٪N)	نیتر و سلولز
۴۱	۴۱/۴	نیتر و گلسیرین
۱	-	اتیل سانتالییت
۱/۵	۲	آکاردیت II
۸/۴	۸/۶	اصلاح کننده سوخت و پلاستیک کننده
فرایند Paste	فرایند PVK	شرایط ساخت



شکل ۳- منحنی مصرف پایدارکننده های اتیل سانتالییت و آکاردیت II در پیشرانه DBE 44/36 طی مدت نگهداری



شکل ۴- منحنی مصرف پایدارکننده آکاردیت II در پیشرانه DBE 470/114 طی مدت نگهداری

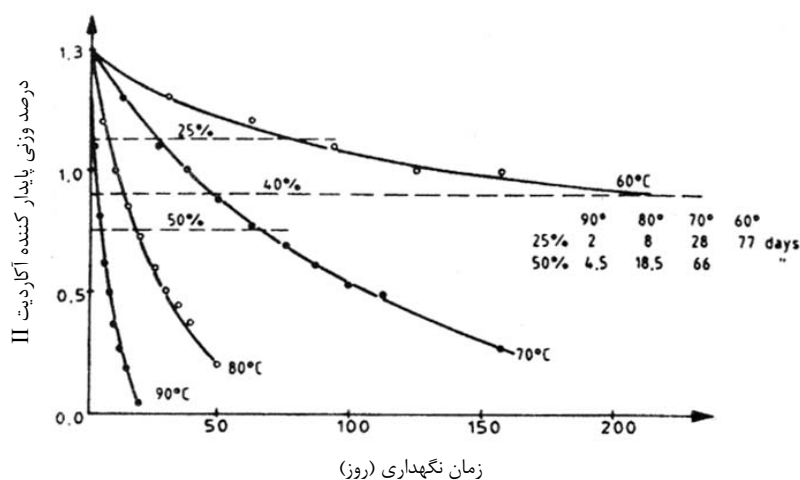


مورد آزمایش برای دو نمونه تقریباً یکسان می باشد. درصد مصرف هر یک از پایدار کننده ها در نمونه حاوی دو پایدارکننده آکاردیت II و سانترالیت مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این بررسی ها در منحنی های شکل های (۵) و (۶) آمده اند.

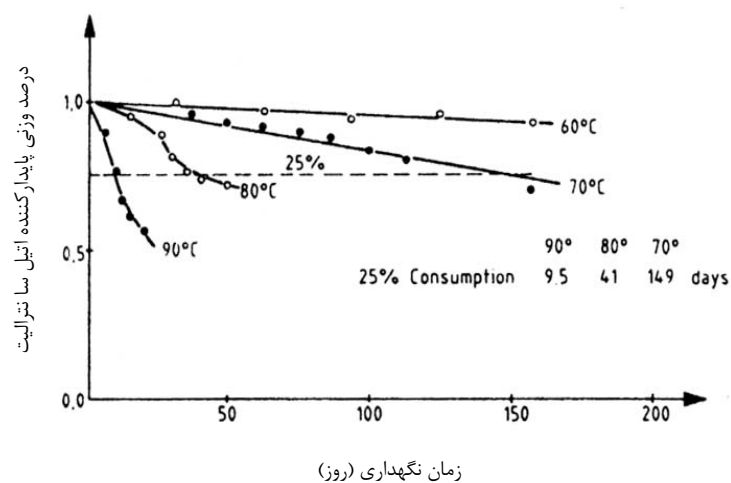
نمونه DBE 44/36 حاوی دو نوع پایدارکننده آکاردیت II و سانترالیت I می باشد. در شکل های (۵) و (۶) میزان مصرف (سرعت مصرف) این دو نوع پایدارکننده در پیشراجه فوق در دماهای ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفته است.

همانگونه که در شکل ها نشان داده شده است، هرچند مقدار پایدار کننده در نمونه اول که شامل دو نوع پایدار کننده است بیشتر است ولی از لحاظ خواص پایداری دو نمونه تفاوت زیادی با هم ندارند. در شکل های (۳) و (۴) میزان مصرف پایدارکننده ها داخل نمونه ها در دمای ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد مورد مقایسه قرار گرفته است. از این روی این نمودارها اطلاعات مربوط به مدت زمان مصرف ۲۵٪ و ۵۰٪ کل پایدارکننده در دماهای گفته شده بصورت جداولی در بالا سمت راست نمودار آمده است.

با مقایسه روند کاهش پایدارکننده در این نمونه ها (از روی نمودار و جداول) مشخص می گردد که سرعت مصرف پایدارکننده در دماهای



شکل ۵- منحنی مصرف پایدارکننده آکاردیت II در پیشراجه DBE 44/36 طی مدت نگهداری



شکل ۶- منحنی مصرف پایدارکننده اتیل سانترالیت در پیشراجه DBE 44/36 طی مدت نگهداری

ثانویه برای یک پایدارکننده اولیه استفاده شود علاوه بر اثر در بهبود پایداری شیمیایی پیشرانه، باعث کاهش در مصرف پایدارکننده اولیه در پیشرانه ها می شود. برای درک بهتر این موضوع به بررسی صورت گرفته در این خصوص می پردازیم.

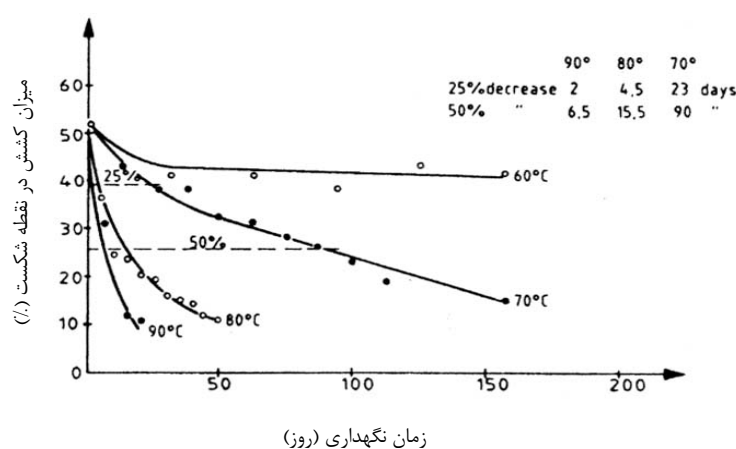
در این تحقیق، اثر پایدارکننده های ثانویه بر روی پایدارکننده (2NDPA) بعنوان پایدارکننده اولیه مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، پنج نمونه تهیه شده است که در یک نمونه از آن پایدارکننده 2NDPA به تنهایی و در سایر نمونه ها به همراه 4 پایدارکننده دیگر به عنوان پایدارکننده ثانویه (رزورسینول، PNMA، PNEA، 4NDPA) استفاده شده است. پایدارکننده را با نسبت مولی 0/02 به محلول استونیتریل و NG اضافه نموده و در دمای 75 درجه قرار داده و مصرف پایدارکننده اولیه در طی 16 روز توسط آنالیز HPLC مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این بررسی در منحنی شکل (9) نشان داده شده است.

براساس این آزمایش، مشخص می شود که هرچند در مراحل اولیه عمردهی اثر رزورسینول در کاهش مصرف 2NDPA بسیار مؤثر است ولی در مراحل بعدی اثرات 4NDPA در کاهش مصرف 2NDPA بیشتر خواهد شد لذا پایدارکننده شامل (4NDPA+ 2NDPA) اثر پایداری بهتری در پیشرانه های دوپایه می تواند داشته باشد [13].

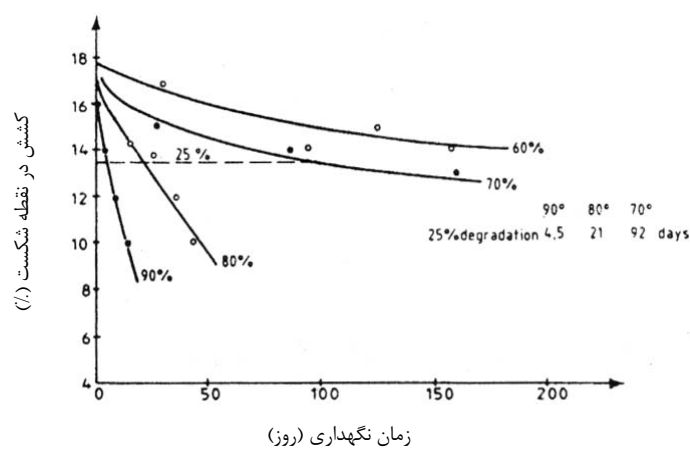
در این دو شکل نیز همانند شکل های (3) و (4)، از روی نمودارها اطلاعات مربوط به مدت زمان 25٪ و 50٪ پایدارکننده در دماهای گفته شده به صورت جدولی در قسمت بالا سمت راست نمودار آمده است. با مقایسه روند کاهش پایدارکننده سانترا لیت I و آکاردیت II در نمونه مورد آزمایش مشخص می گردد که پایدارکننده سانترا لیت I با سرعت کمتری مصرف می شود که این موضوع به دلیل پایین بودن سرعت واکنش این پایدارکننده با اکسیدهای ازت ناشی از تخریب نیترات استرهای موجود در پیشرانه می باشد. بنابر این سانترا لیت I نمی تواند پایدارکننده مناسبی برای پیشرانه های دوپایه بخصوص با درصد NG بالا باشد. نتایج بررسی های خواص مکانیکی (Strain at break) در شکل های (7) و (8) نشان داده شده اند.

بنابراین همانگونه که ملاحظه می شود از لحاظ خواص مکانیکی پیشرانه دوم که دارای سانترا لیت است مناسب تر می باشد [12].

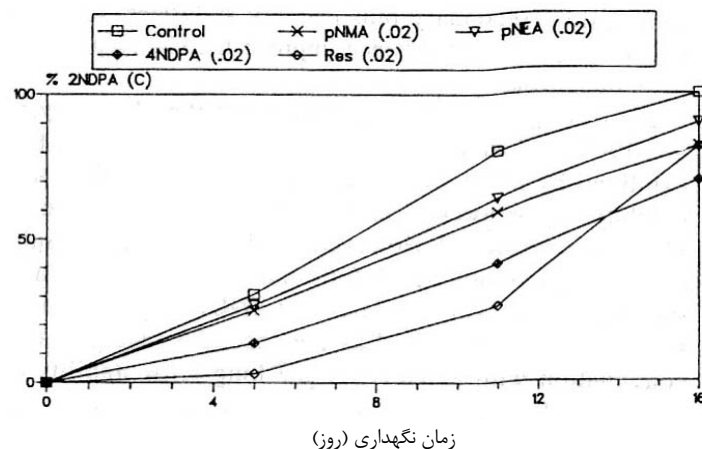
در نتیجه همانطور که قبلاً گفته شد هرچند سانترا لیت نمی تواند یک پایدارکننده مناسب برای پیشرانه های دو پایه با درصد NG بالا باشد ولی به دلیل آنکه بر روی خواص مکانیکی تاثیر مثبت دارد، به همراه یک پایدارکننده دیگر در پیشرانه های دوپایه با درصد NG بالا مورد استفاده قرار می گیرد. یکی دیگر از دلایل استفاده از پایدارکننده های ثانویه در پیشرانه آن است که در صورتیکه از یک پایدارکننده مناسب



شکل ۷- کاهش مقاومت کششی پیشرانه DBE 44/36 طی مدت نگهداری



شکل ۸- کاهش مقاومت کششی پیشرانه DBE 470/114 طی مدت نگهداری



شکل ۹- اثر پایدارکننده های ثانویه روی مصرف پایدار کننده 2NDPA

### ۵. نتیجه گیری

عوامل زیادی در پایداری یک پیشرانه مؤثر می باشند. یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در پایداری یک پیشرانه، درصد و نوع پایدارکننده موجود در آن می باشد. میزان مصرف پایدارکننده در یک پیشرانه با گرمای احتراق آن پیشرانه ارتباط دارد به نحوی که اگر سطح انرژی زایی یک آمیزه افزایش یابد، باعث افزایش سرعت تولید گازهای ازت می گردد و در نتیجه با افزایش گرمای احتراق میزان مصرف پایدار کننده نیز افزایش می یابد و بایستی مقدار درصد اولیه آن در پیشرانه نیز بیشتر باشد. میزان استفاده از پایدارکننده در پیشرانه های بر پایه نیترات استر معمولاً کمتر از ۲ درصد می باشد. یکی از عوامل مؤثر در انتخاب یک پایدار کننده مناسب برای پیشرانه ها، ماهیت شیمیایی پایدارکننده و

در شکل های (۷) و (۸) مقایسه ای بین خواص مکانیکی نمونه ها انجام گرفته است. این مقایسه در دماهای مختلف انجام شده و کاهش میزان درصد کشش در نقطه شکست دمای صورت نمودار به نمایش درآمده است. همچنین در این نمودارها زمان کاهش درصد کشش در نقطه شکست در ۲۵٪ و ۵۰٪ مقدار اولیه در بالا و قسمت راست نمودار آمده است. با بررسی نمودارها می توان نتیجه گرفت:

- نمونه پیشرانه DBE 44/36 که حاوی سانتالیت I می باشد دارای خواص مکانیکی بهتری می باشد (نمونه نرم تر و قابل انعطاف تر می باشد).

- البته سرعت کاهش درصد کشش در نقطه شکست (به ۲۵٪ مقدار اولیه) برای نمونه DBE 44/36 بیشتر است.

میزان نشر گاز طی ۱۰ روز و مدت زمان نشر ۵ ml/g گاز) نشان داده است که دو پایدارکننده ۲- نیترو دی فنیل آمین و آکاردیت II برای پیشرانه های جامد دو پایه، مناسبتر می باشند.

برای رسیدن به خواص مطلوب و مد نظر، در اغلب فرمولاسیون های پیشرانه از دو نوع پایدارکننده استفاده می شود. استفاده از مقداری ۲- نیترو دی فنیل آمین (بعنوان پایدار کننده ثانویه) به همراه دی فنیل آمین، باعث کاهش خاصیت بازی دی فنیل آمین و در نتیجه مناسب شدن آن جهت استفاده در پیشرانه های جامد دو پایه می گردد. همچنین اتیل سانتالیت علاوه بر خاصیت پایدارکنندگی، خواصی مانند ژل کنندگی، کنترل کنندگی سرعت سوزش، کاهش دهنده دمای شعله و نیز بهبود دهنده خواص مکانیکی را دارد، لذا استفاده از این پایدارکننده می تواند به همراه پایدارکننده دیگری که دارای خواص پایداری بهتری می باشد، در رسیدن به یک پیشرانه پایدار و مطلوب بسیار مؤثر باشد. از دلایل دیگر استفاده از پایدارکننده های ثانویه در پیشرانه ها علاوه بر اثر در بهبود پایداری شیمیایی پیشرانه، کاهش در مصرف پایدارکننده اولیه می باشد.

در نتیجه واکنش پذیری یا عدم واکنش با سایر اجزای پیشرانه می باشد بطوریکه استفاده از پایدارکننده های دی فنیل آمین یا پارا نیتروآنیلین به تنهایی برای پیشرانه های دوپایه و سه پایه توصیه نمی شوند، زیرا بدلیل خاصیت بازی که دارند با نیتروگلیسرین واکنش داده و لذا نقش پایدارکنندگی خود را به درستی ایفا نمی کنند. از مهمترین عواملی که در انتخاب یک پایدار کننده برای پیشرانه مؤثر می باشند، تأثیر روی گرمای احتراق پیشرانه و همچنین اثر میزان پایداری پایدارکننده ها روی پایداری پیشرانه می باشند. تقریباً تمامی پایدارکننده های موجود دارای کالری (گرمای احتراق) منفی بوده اما در میان این پایدار کننده ها ۲- نیترو دی فنیل آمین دارای بالاترین میزان گرمای احتراق می باشد و بنابراین استفاده از آن در پیشرانه اثر کمتری روی کاهش گرمای احتراق پیشرانه دارد. نتایج آزمون Salmon Pink نشان داده است که دی فنیل آمین قابلیت پایداری بهتری نسبت به اتیل سانتالیت از خود نشان می دهد و لذا در یک پیشرانه مؤثرتر خواهد بود. مقایسه پایدار کننده های مختلف طی ۴ نوع اندازه گیری (درصد کاهش وزن پایدارکننده پس از ۱۰ روز، مدت زمان شروع واکنش اتوکاتالیزتی،

## ۶. مراجع

- [1]. Davenas, A. "Solid Rocket Propulsion Technology", Pergamon Press Oxford, (1993).
- [2]. Bofors Nobelkrut, AB. "Analytical Methods for Powders and Explosives", AB Bofors Nobelkurt, Sweden, (1974).
- [3]. U.S. Army Defense Ammunition Center, "Propellants Management Guide", (June 1998).
- [۴]. فارغی علمداری، رضا، ذکری، نگار، هراتی، مرتضی، پایدار کننده های شیمیایی پیشرانه های جامد دو پایه، تحقیق و توسعه مواد پرنرزی، شماره ۲، ۱۳۸۵.
- [5]. Urbanski, T., "Chemistry and Technology of Explosives", Pergamon Press Oxford, (1964).
- [6]. Robert J., B., "Molecular Sieve Containing Stabilization System for Urethane-Crosslinked Double Base Propellant", US Patent No.4045261, (197۶)
- [7]. Boers, N., de Klerk, M. and P.C., "Lifetime Prediction of EC, DPA, Akardite II and MNA Stabilized Triple Base Propellants, Comparison of Heat Generation Rate and Stabilizer Consumption", Propellants, Explosives, Pyrotechnics 30 No.5, pp 356-362, (200۶)
- [8]. Gibson, D., J. and Cumberland, Md., "Stabilizer for Cross-Linked Composite Modified Double Base Propellants", US Patent No.5387295, (199۶)
- [9]. Meyer. R. "Explosive", Rerlag Chemie, Weinheim, 2<sup>nd</sup> Ed., (1981).
- [10]. Gonzalez, A. and Shimm, H., "Spheroidal Propellant Stabilizer Studies", 19<sup>th</sup> International Symposium of Ballistics, Interlaken Switzerland, (2001).
- [11.] Wilker, S., Petrzilek, J., Skladal, J., Pantel, G. and Stottmeister, L., "Stability Analyses of Double Base Propellants Containing New Stabilizers-Part III-", 34<sup>th</sup> Seminar 11-1۴ Fort Collins, Colorado, USA, (July, 2004).
- [12]. Volk, F., Bohn, M.A. and Wunsch, G., "Determination of Chemical Properties of Double Base Propellants during Aging", Propellants, Explosive, Pyrotechnics 12 pp 8487 (1987).
- [13]. Bellamy, A.J., Sammour, M.H. and Bellerby, J.M., "Stabilizer. Reactions in Cast Double Base Rocket Propellants. Part IV: A Comparison of Some Potential Secondary Stabilizers for Use with the Primary Stabilizer 2-Nitrodiphenylamine", Propellants, Explosive, Pyrotechnics 18 pp 223-229, (1993).