

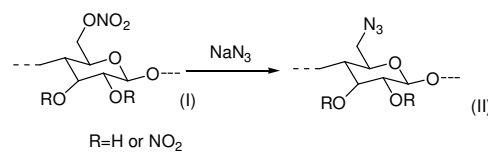
تهیه ترکیب پرانرژی آزیدی از نیتروسلولز

سید مهدی عطیفه، حسین مومنیان*، ابوالقاسم مقیمی
تهران- دانشگاه امام حسین (ع) - گروه شیمی

چکیده

طراحی تسلیحات آینده نیاز به فرمولاسیون هایی از پیشرانه و مواد انفجاری دارد که دارای کارایی بالا (انرژی خروجی) و آسیب پذیری کم در هنگام انبارداری و حمل و نقل باشد. ترکیبات حاوی گروه آزید گذشته از افزایش انرژی، بخاطر تولید میزان گاز زیاد مورد توجه می باشند. این عوامل می توانند سرعت سوزش را افزایش و اثر موج انفجار مواد انفجاری قوی را تشدید نماید.

در این مقاله، روش های کلی تهیه ترکیب پرانرژی آزیدی از سلولز یا نیتروسلولز ارایه و روش های تجربی تهیه ترکیب آزید و داکسی سلولز نیترات از نیترو سلولز و نمک فلزی آزید در حلال های آپروتیک بحث شده است. حضور گروه عاملی آزید و افزایش درصد ازت محصول توسط طیف سنجی مادون قرمز و آنالیز عنصری تایید شد. گرمای انفجار و حجم گاز حاصل از این ترکیب نیز توسط کالریمتر و گازومتر اندازه گیری شد.



واژه های کلیدی: ترکیب پرانرژی آزیدی، نیتروسلولز، آزیدوداکسی سلولز، گرمای انفجار، حجم گاز های انفجار

۱. مقدمه

مناسبی داشته باشد. به همین منظور هر روز بر لیست موادی که می توان در پیشرانه ها استفاده نمود افزوده می شود. [۱]

پیشرانه های جامد با مجموعه ای از یک اکسیدکننده، سوخت، همراه با نگهدارنده مناسب و نرم کننده جهت حفظ خصوصیت فیزیکی فرموله می شود.

طراحی تسلیحات آینده نیاز به فرمولاسیون هایی از پیشرانه و مواد انفجاری دارد، که دارای کارایی بالا (انرژی خروجی) و آسیب پذیری کم در هنگام انبارداری و حمل و نقل باشد. جهت بهبود پیشرانه ها غیر از تغییرات فیزیکی و مکانیکی پرتابه می توان اجزای مورد استفاده در داخل پیشرانه را تا حد ممکن از هر نظر بهینه نمود تا خصوصیات بالستیکی مورد نظر و

جدول ۱- انرژی فعال سازی تجزیه برخی آلکیل آزیدها

ماده	Methylazide	Ethylazide	n-Propylazide	iso-Propylazide
Ea (KJ/mol)	۱۷۰/۷	۱۶۷/۸	۱۶۴/۹	۱۶۱/۱

- دمای شعله پایینی ایجاد می کنند.
 - شعله کمتری تولید می کنند.
 - پایداری شیمیایی و گرمایی خوبی دارند.
 - حضور هر گروه آزیدی حدود 85 Kcal/mol به انرژی سیستم و ۲ الی ۶ ثانیه به نیروی محرکه ویژه می افزاید. [۶-۸]
 صرف نظر از انرژی حاصل از گروه آزید، همچنین سرعت تولید زیاد گاز (بدلیل نیتروژن) جالب توجه می باشد. این خصوصیت می تواند سرعت سوزش را زیاد نماید و امواج صوتی مواد منفجره قوی را تشدید کند. ترکیبات گروه آزیدی پایداری دمایی بالاتری نسبت به استرهای اسید نیتریک دارند. تجربه ترک در پیشرانه جدا شدن روغن های نرم کننده از نیتروسولوز در بایندها و نرم کننده های جدید حاوی گروه های انرژیگرم آزیدی وجود ندارد. رفتار تجزیه ای مختلف و استقامت پلیمری در مقایسه با نیتروسولوز بهبود یافته است. بررسی های انجام شده نشان می دهد که گروه آزیدی تجزیه خود کاتالیزی را القا نمی کند. [۱]
 نخستین دمای تجزیه برای ترکیبات آزیدی بین ۱۷۴-۱۵۹ درجه سانتیگراد می باشد، درحالیکه برای ترکیبات استرهای اسید نیتریک بین ۱۳۰ درجه سانتیگراد برای Me/Et-NENA و ۱۴۶ درجه سانتیگراد برای PolyGlyn می باشد. انرژی فعال سازی برای ترکیبات آزیدی بین $169/4 - 107$ کیلو جیول بر مول می باشد.

نرم کننده ها و نگهدارنده های پر انرژی [۲] طی دهه گذشته همراه با گروههای انرژیگرم (از قبیل نیترو $(C-NO_2)$ ، فلئورو دی نیترو $(FC(NO_2)_2)$ ، دی فلئوروآمینو $(C-NF_2)$ ، گروه های استر اسید نیتریک $(C-O-NO_2)$ ، گروههای نیتروآمین، گروه آزیدی $(C-N_3)$ و دیگر موارد) استفاده و توسعه داده شده اند. اهداف این توسعه عبارت است از:
 - افزایش پایداری حرارتی
 - افزایش مقدار انرژی
 - تنظیم موازنه اکسیژن بالانس در فرمولاسیون
 - بهبود رفتار سوختن پیشرانه
 - کاهش دود
 - بهبود خاصیت نرم کننده در فرمولاسیون (کاهش دمای شیشه ای شدن^۱، کاهش ناشطی^۲ مواد روغنی از مواد منفجره و بهبود سایر خصوصیات مکانیکی ماتریس پیشرانه). [۳و۴]
 ترکیبات آزیدی نیز طی چند دهه اخیر مورد بحث و استفاده قرار گرفته اند. ترکیبات حاوی گروه آزید گذشته از افزایش انرژی، بخاطر تولید میزان گاز زیاد مورد توجه می باشند. این ترکیبات می تواند سرعت سوزش را افزایش و اثر موج انفجار مواد انفجاری قوی را تشدید نماید. [۵] علاوه بر این به دلایل زیرمورد توجه واقع شده اند:
 - نیروی جنبشی خوبی را تأمین می کنند.

1- brittle-ductile
 2- exudation

شده، مورد بحث قرار گرفته است. Gilbert و همکارانش برای اولین بار مشتقات آزیدوداکسی سلولز را به سه روش به منظور استفاده در پیشرانه تهیه نموده اند. در روش اول بطور مستقیم نیترو سلولز را با سدیم آزید در حلال های مختلف همچون DMSO، DMF، اتیلن گلیکول در دمای بین ۸۵-۲۵ درجه سانتیگراد و بمدت ۲۰ تا ۱۱۳ ساعت واکنش می دهند. استفاده از نمک لیتیوم آزید به علت حلالیت بهترش در DMF ترجیح داده می شود. حضور گروه آزید توسط طیف سنجی IR مشخص گردیده است. [۱۳]

در روش دوم ابتدا سلولز با هیدروکسید سدیم مرسریزه می شود. سپس رسوبات فیلتر شده با متانول شسته می شود. سلولز مرسریزه را توسط مزیل کلرید و یا توسیل کلرید در حلال پیریدین واکنش می دهند و به ترکیبات مزيله یا توسيله تبدیل می شود. به عبارت دیگر، گروه های هیدروکسیل به گروه های ترک شونده خوب مثل گروه توسیل تبدیل می شوند. در پایان با سدیم آزید در حلال کتونی واکنش جاننشینی انجام می دهد و به آزیدوداکسی سلولز تبدیل می شود. [۱۴ و ۱۸]

روش دیگر اینکه سلولز را توسط مخلوط اسید نیتریک ۹۰ درصد و دی کلرومتان به نیترو سلولز حاوی کمتر از ۱۰ درصد ازت تبدیل می کنند. در مرحله بعد این نیترو سلولز را با نمک فلزی ید در حلال کتونی مناسب و دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد بمدت ۱۲ ساعت به یدو سلولز تبدیل می شود. سپس توسط سدیم آزید در حلال DMF و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و بمدت ۸ ساعت به مشتقات آزیدوسلولز تبدیل می گردد. [۱۵ و ۱۹ و ۲۰]

درحالیکه انرژی فعال سازی برای ترکیبات استری اسید نیتریک بین ۱۶۵/۱ KJ/mol برای Me/Et-NENA و ۱۶۶/۸ KJ/mol برای PolyGlyn می باشد. مقدار انرژی فعال سازی برای پیوند (CO-NO₂) ۱۶۰-۱۷۰ KJ/mol و پیوند-CN (NN) ۱۶۱-۱۷۰ KJ/mol می باشد. لازم بذکر است که انرژی فعال سازی گروه های C-N₃ با افزایش سایز گروه آلکیلی کاهش می یابد. (جدول ۱) [۹۵]

واکنشگری بالای گروه آزید [۱۱ و ۱۰] و توجه مراکز تحقیقاتی در سال های اخیر به پلیمر های آزیدی [۱۲ و ۸ و ۱] منجر به مطالعه و تهیه آزیدوداکسی سلولز نیترات گردیده است. [۱۳-۱۶] این ترکیب از سلولز قابل تهیه می باشد ولی با روش آسان تر از نیترو سلولز به منظور کاربرد در پیشرانه ها، تهیه و به آسانی در فرمولاسیون های آن وارد می شود. این ماده در پیشرانه های مرکب اصلاح شده می تواند مورد توجه قرار گیرد. برای این امر از دیگر ترکیبات آلی آزیدی نیز می توان استفاده نمود. اما بخاطر اینکه ساختاری متفاوت با نیترو سلولز دارند، نمی توان به آسانی آنها را تهیه و یا وارد فرمولاسیون نمود. برای مثال فلانگان^۱ جهت وارد نمودن ترکیب پلیمری حاوی گروه آزید در نیتروسلولز مجبور بوده این دو پلیمر را به هم پیوند (کوپلیمر) نماید. [۱۷]

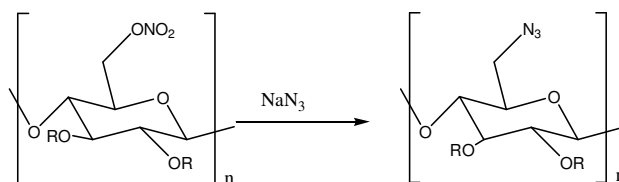
۲. روش های کلی سنتز

در این بخش سنتز نمونه ای از این مواد که بر پایه آزید می باشد و از نیتروسلولز به عنوان ماده اولیه استفاده

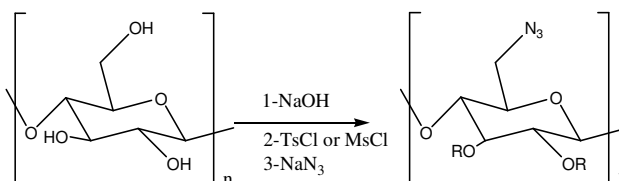
1- Flanagan

نیترو سلولز دارای قیمت نسبتاً مناسبی است و در تولید پیشرانها ها مصرف زیادی دارد، روش اول می تواند روشی مقرون به صرفه و مناسب باشد. در پروژه حاضر نیز با همین استدلال، از روش اول با تغییراتی استفاده شده است.

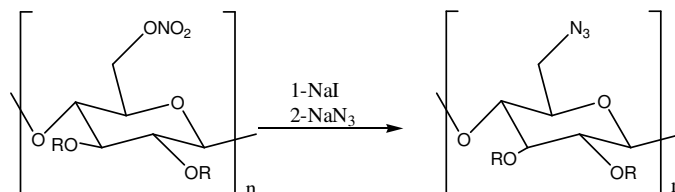
همانگونه که از توضیحات داده شده برای روش های دوم و سوم بر می آید، این روش ها نیازمند واکنشگرهای گران، تعداد مرحله، زمان طولانی و خالص سازی محصول، در چند مرحله می باشد. بنابراین جهت صنعتی نمودن آنها و استفاده در پیشرانها مقرون به صرفه نمی باشند. از آنجا که



شکل ۱- شمای واکنش یک مرحله ای نیترو سلولز با واکنشگر سدیم آزید



شکل ۲- شمای سنتز سه مرحله ای آزیدوداکسی سلولز از سلولز



شکل ۳- شمای سنتز دو مرحله ای آزیدوداکسی سلولز از نیتروسولوز

جدول ۲- مواد اولیه مصرفی برای تهیه نیتروسولوز حاوی ۱۰ درصد ازت و کمتر

سلولز (گرم)	HNO ₃ 65% (ml)	H ₂ SO ₄ 95% (ml)	درصد ازت اندازه گیری شده نیتروسولوز
۱۰	۱۱۰	۶۰	۱۰/۲۳
۱۰	۱۰۰	۶۰	۸/۷۵

۳. شرح آزمایش

۳-۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی

اسپکتروفوتومتر مادون قرمز پرکین المر مدل ۷۸۳ استفاده شد. تعیین درصد ازت از دستگاه آنالیز عنصری پرکین المر مدل II-

2400 CHNS-O، تعیین کالری سوختن ازکالریمتر و تعیین حجم گاز از گازومتر استفاده شد.

سلولز لینتتری و نیتروسولولز حاوی ۱۱/۱۲ درصد ازت با گرید نظامی از کارخانه پارچین، سدیم آزید، دیدیم سدیم، دی متیل سولفوکسید، ۱- متیل-۲-پیرولیدون، اتیل متیل کتون، استیل استون استون، دی متیل فرماید از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

۳-۲- تهیه نیتروسولولز حاوی ۱۰ درصد ازت و کمتر

ابتدا بیش از ۱۰ گرم سلولز لینتتری بمدت نیم ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا رطوبت حذف شده و نمونه خشک شود. مطابق جدول ۲ مقدار اسید نیتریک مورد نیاز در بشر ۸۰۰ سی سی ریخته شد. سپس اسید سولفوریک ۹۸ درصد آرام به اسید نیتریک اضافه شد. پس از سرد نمودن مخلوط اسید نیتره کننده تا دمای محیط، سلولز خشک شده طی چند مرحله با کنترل دمای ظرف واکنش، به محتوی داخل بشر اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد بمدت ۲۰ دقیقه توسط میله شیشه ای به هم زده شد. مایع حاوی اسید فاضل از مخلوط واکنش توسط سرریز کردن، جدا شده و در داخل حجم قابل ملاحظه ای از آب ریخته شد. سپس فیلتر شده، جامد روی فیلتر چندین بار کاملاً با آب شستشو داده شد. در انتها بر روی محتویات فیلتر محلول رقیق بی کربنات سدیم اضافه و صاف شد. سپس، در آب جوشانده شد و مجدداً صاف شد. رسوب بدست آمده در آون در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد

خشک شد و محصول بصورت الیاف سفید رنگ بدست آمد.

۳-۳- آزید دار کردن نیتروسولولز با روش ابداعی یک مرحله ای

روش هایی که تا کنون گزارش شده اند روش های چند مرحله ای هستند و یا زمان طولانی دارند. در این کار تحقیقاتی برای اولین بار از نمک ید جهت یک مرحله ای نمودن فرآیند بصورت کاتالیکی استفاده شد. در ذیل چگونگی انجام واکنش بیان می شود.

آزمایش ۱:

ابتدا چند گرم نیترو سلولز حاوی کمتر از ۱۰ درصد ازت بمدت یک ساعت در دمای ۵۰°C در آون خشک شد. سپس ۱ گرم از نیترو سلولز خشک، توزین و در بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی حاوی ۲۰ سی سی حلال دی متیل سولفوکسید ریخته شد. آنگاه ۱۵/۱۰ گرم نمک سدیم یدید و ۱/۲ گرم سدیم آزید به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد با همزن مغناطیسی به هم زده شد. رنگ محلول حاصل پس از گذشت یک ساعت به زردی گروید و به تدریج قهوه ای پر رنگ شد. پس از سرد شدن، مخلوط حاصل در ۱۵۰ سی سی آب ریخته و رسوبات تشکیل شده توسط سانتریفوژ جدا شد. رسوب خشک شده قهوه ای رنگ، ۰/۷۲ گرم بود. حضور گروه آزیدی بصورت پیک قوی در 2100 cm^{-1} و نیترات بصورت سه پیک در 1600 cm^{-1} ، 1250 cm^{-1} ، 850 cm^{-1} توسط طیف سنجی IR نمایان شد. همچنین به تست شعله جواب مثبت داد.

آزمایش ۲:

تکرار مثال ۱ در حلال های دی متیل فرمامید، پلی اتیلن گلیکول (PEG) و ۱-متیل-۲-پیرولیدون

آزمایش ۳:

استفاده از نیتروسولوز حاوی بیشتر از ۱۰ درصد ازت به عنوان ماده اولیه و آزید دار کردن آن با روش توضیح داده شده در مثال های ۱ و ۲

آزمایش ۴:

تکرار مثال ۳ با این تفاوت که از حلال های استیل استون و اتیل متیل کتون استفاده شد.

آزمایش ۵:

انجام مثال ۳ با حلال های دی کلرو متان، استون و دی اکسان

۳-۴- اندازه گیری برخی مشخصات**بالستیکی آزیدوداکسی سلولز نیترات**

در بررسی کلیه گزارش های علمی در دسترس مشخصات بالستیکی و کاربردی این ترکیب ذکر نشده است. در این پژوهش خصوصیات از قبیل گرمای انفجار، حجم گازهای انفجار برای اولین بار و آنالیز عنصری این محصول در جدول ۳ گزارش شده است.

۴. بحث، بررسی و نتیجه گیری

دو نوع نیترو سلولز حاوی ۸/۷۵ و ۱۱/۱۲ درصد ازت در شرایط مختلف، توسط سدیم آزید، آزید دار شدند. مشخصات محصولات و شرایط مختلف و برخی از ویژگی های محصول های بدست آمده از قبیل نقطه ذوب، شدت پیک آزید در IR و درصد وزنی، در جدول ۴

آورده شده است. در بررسی محصول های بدست آمده به دو نکته توجه شده است، یکی مقدار محصول و دیگری محتوای آزید موجود در محصول، ویژگی دوم از روی شدت جذب گروه عاملی آزید در IR و مقدار نسبی آن نسبت به پیک شاخصی از نیترو سلولز در IR که در طول فرایند آزید دار شدن تغییر محسوس نمی کند، مورد سنجش قرار گرفت.

نیتروسولوز حاوی ۸/۷۵ درصد ازت، در حلال های DMF، DMSO و NMP با راندمان خوبی آزید دار شد و شدت جذب گروه عاملی آزید در IR قوی مشاهده شد. نقطه ذوب محصول های بدست آمده در این سه حلال به هم نزدیک بود. در مورد نیتروسولوز حاوی ۱۱/۱۲ درصد ازت نوع حلال تاثیر قابل ملاحظه ای هم روی راندمان و هم انجام پذیری واکنش داشت. همانگونه که در جدول شماره ۴ آزمایش ۳ دیده می شود اگر از نیتروسولوز حاوی بیشتر از ۱۰ درصد ازت و حلال هایی مثل دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرمامید، ۱-متیل-۲-پیرولیدون استفاده شود، محصول با راندمان بسیار پایین بدست می آید.

تغییر حلال به استیل استون و اتیل متیل کتون باعث افزایش وزن محصول شده است اما شدت جذب IR مربوط به گروه آزید ضعیف می باشد که نشان دهنده آزیدی شدن کم محصول می باشد. اگر حلال ها به دی کلرو متان، دی اکسان و استون تغییر داده شود، هیچگونه پیکی در طیف سنجی IR در ناحیه 2100cm^{-1} دیده نمی شود که نشانگر انجام نشدن واکنش است.

جدول ۳- نتایج آنالیز عنصری و بالستیکی محصول

حجم گاز انفجار	گرمای انفجار	آنالیز عنصری		
		%N	%H	%C
cm ³ /g	Cal/g			
۵۰۶	۴۸۲	۱۴/۰۶	۴/۷۶	۳۴/۶۰

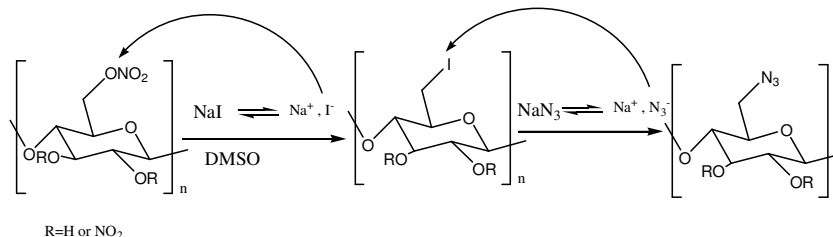
جدول ۴- جدول مقایسه ای آزمایش های انجام شده به روش یک مرحله ای

ه	۴	۳	۲	۱	شماره آزمایش
۱۱/۱۲	۱۱/۱۲	۱۱/۱۲	۸/۷۵	۸/۷۵	درصد ازت نیتروسولوز
دی کلرو متان استون دی اکسان	اتیل متیل کتون استیل استون	NMP DMF DMSO	NMP DMF PEG	DMSO	حلال های مورد استفاده
۰	>۹۰	<۲۰	<۶۰	۷۲	درصد وزنی محصول
ندارد	ضعیف	قوی تا متوسط	متوسط	قوی	شدت پیک آزید در ناحیه cm ⁻¹ IR ۲۱۰۰ طیف
۰	۰/۱۶-۰/۷۵	-۴/۵۷ ۰/۲۳	-۲/۱۰ ۱/۴۰	۳/۴۵	نسبت N ₃ جانشین شده*
۰	(-)	(-)	<۵۰	۵۰	درصد تعویض گروه های N ₃ با ONO ₂
(-)	~۱۷۳	(-)	~۱۹۸	۲۰۳	نقطه ذوب °C

* نسبت انتگرال پیک های cm⁻¹ ۲۱۰۰ به cm⁻¹ ۸۵۰ در طیف IR (-) اندازه گیری انجام نشده است.

جدول ۵- آنالیز عنصری (CHN) نیتروسولوز سنتزی (حاوی ۸/۷۵ درصد ازت) و محصول بدست آمده از آزمایش ۱

% تعویض گروه های N ₃ با ONO ₂	تعداد گروه های عاملی در واحد AHG(Anhydroglucose)		آنالیز عنصری						نام ترکیب
	N ₃	ONO ₂	N		H		C		
			تجرب ی	محاسب اتی	تجر بی	محاسب اتی	تجرب ی	محاسب تی	
-	-	۱/۴	۸/۷۵	۸/۷۶	۸۳/۳	۳/۸۱	۹۲/۲۹	۳۱/۹	نیترو سلولز
۵۰	۰/۷	۰/۷	۰/۶ ۱۴	۱۴/۲۱	۷۶/۴	۴/۵۶	۶۰/۳۴	۳۶/۵۴	آزیدو اکس ی سلولز نیترات



شکل ۴- مکانیسم پیشنهادی واکنش آزید دار شدن نیتروسولوز توسط نمک آزید در حضور آنیون یدید

همانگونه که در جدول شماره ۵ آورده شده با انجام این واکنش در شرایط فوق می توان درصد ازت محصول را حداقل تا ۱۴٪ افزایش داد. افزایش در صد ازت عامل مهمی در افزایش حجم گاز حاصل از احتراق است. لازم بذکر است جهت دستیابی به درصد بالای ازت در نیتروسولوز از طریق نیترو کردن، دشوار و تقریباً غیر ممکن است. ولی قابلیت افزایش ازت از طریق نیتراسیون تا بالای ۱۸ درصد را دارد. می دانیم نیترو سلولز با درصدهای زیاد ازت ناپایدار، خطرناک و ایمنی خیلی کمی حین فرموله کردن، حمل و نقل و نگهداری دارد. اما محصول مورد بحث با داشتن درصد بالای ازت، مشکلاتی از این دست را نداشته و ماده ای کاملاً ایمن می باشد.

از طرفی مشخص شده که پیشرانه های نیتروسولوزی به علت نوع نرم کننده موجود در فرمولاسیون از قبیل نیترو گلیسرین^۱، ۲- نیتروکسی اتیل نیترامین^۲، دی اتیلن گلیکول دی نیترات^۳ و دیگر استرهای نیترات بر اثر تغییرات دمایی محیط خاصیت خود را از دست داده، از فرمولاسیون خارج، باعث ایجاد ترک و شکاف در سوخت می شود. [۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶]

با توجه به داده های جدول ۴ بهره واکنش و مقدار آزیدی شدن در آزمایش شماره ۱ بهتر می باشد. نتایج آنالیز عنصری نیتروسولوز و محصول آزیدو داکسی سلولز نیترات بدست آمده در آزمایش ۱ انجام شد. داده های مربوط در جدول ۴ آورده شده است. مقایسه در صد تجربی ازت نیتروسولوز سنتزی (۸/۷۵) با محصول (۱۴/۰۶)، افزایش درصد ازت را به میزان ۶۰ درصد نشان می دهد. درصد محاسباتی عناصر مربوط به محصول آزیدوداکسی سلولز نیترات با فرض تعویض ۵۰ درصد از گروه های N₃ با ONO₂، با درصد تجربی محصول بدست آمده تطابق نسبتاً خوبی دارد. این تطابق خوب، نشان می دهد که در محصول بدست آمده، حدوداً ۵۰ درصد از گروه های N₃ با ONO₂ استخلاف شده است.

مطلب دیگری که اشاره به آن می تواند مفید باشد، شیوه انجام واکنش آزید دار شدن نیتروسولوز در حضور نمک یدید می باشد. مکانیسم پیشنهادی واکنش آزید دار شدن نیتروسولوز در حضور نمک یدید در شمای ۴ نشان داده شده است. همانگونه که روشن است، آنیون I⁻ نقش کاتالیتیکی بازی کرده و ابتدا بجای گروه NO₂ می نشیند و سپس توسط حمله هسته دوستی آزید، خارج می شود.

- 1- NG
- 2- NENA
- 3- DEGDN

و حجم گاز محصول آزدوداکسی سلولز نیترات به ترتیب $+482 \text{ Cal/g}$ و $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ اندازه گیری شد. همانگونه که از داده های کالریمتری و گازومتری برمی آید، استفاده از این محصول به عنوان پلیمر پرانرژی ضمن افزایش حجم گاز، به علت مثبت بودن گرمای انفجار باعث افزایش گرمای انفجار فرمولاسیون سوخت می شود.

اخیراً جهت بهبود خصوصیات پیشرانه های جدید بجای استفاده از ترکیبات پلیمری بی اثر از پلیمر انرژیتیک آزیدی گلیسید آزد (GAP) و نیتروسولوز (NC) با هم استفاده شده است. پیشرانه هایی که برپایه GAP ساخته شده اند، اغلب هنگامیکه مقدار پرکن انفجاری سیکلوتری متیلن تری نیترامین (RDX) آنها افزایش می یابد، فرمولاسیون شکننده و کم دوام می شوند. این امر بخاطر نامناسب بودن خصوصیات مکانیکی GAP می باشد. از طرفی پیشرانه هایی که بر پایه نیتروسولوز ساخته می شوند؛ با افزایش مقدار RDX، فرمولاسیون استحکام کافی را دارا می باشد. اما دمای احتراق از حد مطلوب بالا تر می رود. بنابراین در یک بررسی جهت تهیه پیشرانه ای با نیروی محرکه بالا و دمای شعله پایین از هر دو ترکیب انرژیتیک GAP و NC توأم استفاده شده است [35].

با نگاهی به ساختار ترکیب سنتزی این تحقیق (آزدوداکسی سلولز) می توان استدلال کرد که گروه عاملی آزد جهت افزایش نیروی محرکه و کاهش دمای شعله در ترکیب وجود دارد در حالی که ساختار نیترو سلولز نیز حفظ شده است. بنابراین، می توان بجای استفاده توأم GAP و NC که

سوخت کاهش می یابد. استفاده از این ماده به علت جرم مولکولی بالاتر و ساختار نزدیک به نیتروسولوز می تواند این مشکلات را مرتفع نماید.

در فرمولاسیون پیشرانه های سنتی و LOVA نسل اول جهت بهبود خصوصیات مکانیکی، سرد کردن سوخت و جلوگیری از خوردگی در سلاح، از نگهدارنده های بی اثری مانند سلولز استات (گرمای انفجار -1209 Kcal/K)، سلولز استات بوتیرات، پلی اورتان و پلی بوتادی ان اکریلیک اسید و نرم کننده های بی اثر مانند تری استین (گرمای انفجار -1284 Kcal/Kg)، دی اکتیل فتالات (گرمای انفجار -2372 Kcal/Kg) و نرم کننده کم انرژی دی نیترو تولون (گرمای انفجار -148 Kcal/Kg)، استفاده می شود. [23 و 24]

از آنجاییکه مواد بی اثر، حاوی گروه های عاملی انرژیتیک نیستند و گرمای انفجار منفی دارند [24]. باعث کاهش حجم گاز و گرمای انفجار پیشرانه می شود. اما محققان جهت افزایش گرمای انفجار و حجم گاز در پیشرانه های جدید و نسل های جدید LOVA، به سنتز نگهدارنده ها و نرم کننده های انرژیتیک که گرمای انفجار مثبت دارند، روی آورده اند. [29-25] همانگونه که در مقدمه آمد، مواد پر انرژی حاوی گروه های پر انرژی باعث بهبود خصوصیات بالستیکی پیشرانه می شود [30]. به عنوان مثال حذف پلیمرهای خنثی مانند هیدروکسی ترمینتد پلی بوتادی ان HTPB، سلولز استات بوتیرات، سلولز استات یا پلی بوتادی ان و جایگزینی پلیمر پر انرژی آزیدی در پیشرانه باعث بهبود خصوصیات و کارایی پیشرانه شد [31-34]. گرمای انفجار

- [6]. Milton. B. Frankel Tarzana, Joseph E. Flanagan, US4268450, (1981).
- [7]. Everet E. Gilbert, N.J. Morristown, US4843121(1989).
- [8]. Joshua Aronson, The synthesis and characterization of energetic materials from sodium azide, Thesis Presented to The Academic Faculty, Georgia Institute of Technology October (2004).
- [9]. M.S. O'Dell, B. de Darwent, *Can. J. Chem.* (1970) 48, 1140.
- [10]. Stefan Brase, Carmen Gil, Kerstin Knepper and Victor Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005), 44, 5188-5240.
- [11]. Eric F. V. Scriven, *Chemical Reviews*, (1988), 88, 2, 299.
- [12]. Marita Wanhatalo and Dennis Menning, FOI-R-0866-SE Swedish Defence Reserch Agency, 2003.
- [13]. Everett E. Gilbert, US4568399 (1985).
- [14]. Yvon P. Carignan, Everett E. Gilbert, US430, (1988).
- [15]. Everett E. Gilbert, US 4849514, (1989).
- [16]. The Shao striving to improve, *Chinese Journal of Explosive and Propellants*, (2004), 27, 1, 36-39.
- [17]. Joseph E. Flanagan, John C. Gray, US4288262 (1981).
- [18]. Richard W. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* (1957) 79, 1175.
- [19]. Everett E. Gilbert, *Journal of Energetic Materials* (1985)3, 319-333.
- [20]. G. E. Murray, C. B. Purves, *J. Am. Chem. Soc.* (1940) 62, 3192.
- [21]. R. V. Cartwright, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (1995) 20,2, 51-57.
- [22]. George Wypych, *Hand book of plasticizers*, William Andrew Publishing, (2002), 21-23.
- [23]. A. G. S. Pillai, R. R. Sanghavi, C. R. Dayanandan, M. M. Joshi, S. P. Velapure, Amarjit Singh, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (2001), 26, 5, 226-228.
- [24]. Rudolf Meyer, Josef Kohler, Axel Homburg, *Explosives*, John Wiley, (2002), 161-164.
- [25]. Arthur Provatas, DSTO-1422, Commonwealth of Australia, (2003).
- [26]. Chris Leach, David Debenham, Jim Kelly, Kathleen Gillespie, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (1999)23,6, 313-316.
- [27]. Abdullah Ulas, Y.C. LU, Kenneth K. Kuo *Combustion Science and Technology*, (2003), 175, 4, 695-720.
- [28]. Jai Prakash Agrawal, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (2005), 30, 5, 316-328.
- [29]. Roland Boese, Thomas M. Klapötke, Peter Mayer, Vikas Verma, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (2006), 31, 4, 263-268.

از نظر ساختاری چندان شباهتی به هم ندارند و به راحتی امتزاج نمی یابند، از ترکیب آزیدوداکسی سلولز به تنهایی و یا به همراه NC در فرمولاسیون بهره برد. همچنین این ترکیب قابلیت افزایش درصد ازت تا ۱۸ درصد ازت از طریق نیتراسیون را دارد [۱۴]. در این صورت می توان با نیتروسلولزهای با کاربرد نظامی (حاوی بیش از ۱۲ درصد ازت) مقایسه نمود.

۵. مراجع

- [1]. M.A. Bohn, *Thermochimica Acta* (1999) 337 121-139.
- [2]. Robert J. Spear and William S. Wilson, MRL-R-850, Commonwealth of Australia, (1982).
- [3]. Arthur Provatas, <http://dspace.dsto.defence.gov.au/dspace/bitstream/1947/2232/3/Provatas.doc> Energetic Binders for Filling Polymer Bonded Explosives, 2007, 603-608.
- [4]. Arthur Provatas, DSTO-0966, Commonwealth of Australia, (2000).
- [5]. Kiyokazu Nagayama, Yoshio Oyumi, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (1996), 21, 2, 74-78.
- [30]. M. K. Choudhri, S. N. Asthana, Singh Haridwar, *Energetic materials - Insensitivity and environmental awareness; Proceedings of the 24th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany; 29 June-2 July (1993)*, pp. 61-1 to 61-9.
- [31]. V. Vasudevan, G. Sundararajan, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (1999), 24, 5, 295-300.
- [32]. Fred Volk, Helmut Bathelt, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (1997), 22, 3, 120-124.
- [33]. Fritz Schedlbauer, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (1992), 17, 4, 164-170.
- [34]. Sanghavi, R R; Dayanandan, C R; Velapure, S P; Karir, J S; Pillai, A G S, *Propellants, explosives, rockets, and guns; Proceedings of the 2nd International High Energy Materials Conference and Exhibit, Indian Inst. of Technology, Chennai, India; INDIA; 8-10 Dec. (1998)*, pp. 355-357.
- [35]. Michael Niehaus, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (2000) 25, 5, 236-240.

