

## معرفی پایدارکننده ها در پیشرانه های جامد دو پایه

رحیمه اسماعیل زاده<sup>۱\*</sup>، رضا آرامی شام اسبی<sup>۲</sup>

(۲) - کارشناس ارشد

دانشگاه صنعتی مالک اشتر - پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمالغرب

\*Email: esmaeelzadeh66@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۹۴/۴/۲۳، تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۲۸)

### چکیده

تجزیه خودکاتالیستی پیشرانه‌های تک پایه و دوپایه، منجر به تولید رادیکال‌های اکسیدهای نیتروژن می‌شوند، که رادیکال‌های تولید شده ضمن کاهش انرژی داخلی پیشرانه، فرآیند تجزیه را نیز تسریع می‌کنند. برای مقابله با این فرآیند معمولاً از موادی با عنوان پایدارکننده در فرمولاسیون این نوع پیشرانه‌ها استفاده می‌شود. پایدارکننده‌های متداول معمولاً سمی هستند، لذا تلاش برای کاهش سمیت و افزایش قدرت پایدارکنندگی بیشتر مورد توجه محققان قرار دارد که نتیجه آن معرفی پایدارکننده‌هایی مانند سلینوتیلولیت، زیرکونیوم سیلیکات، مایعات یونی و کلسیم کرینات می‌باشد. از طرفی، با افزایش تعداد گروه‌های فنیلی، قدرت پایدارکنندگی افزایش می‌یابد که این موضوع منجر به استفاده از پایدارکننده‌های پلیمری مانند انواع پلیمر و کوپلیمرهای اکریل امید، مالونانیلیدها و غیره گردید. با توجه به اهمیت پایدارکننده‌ها، در این مقاله ضمن معرفی پایدارکننده متداول، ویژگی‌های آن‌ها نیز به طور خلاصه مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: پیشرانه دو پایه، پایدارکننده غیرسمی، پایدارکننده پلیمری.

## Introduction of the Stabilizers in Double-Base Solid Propellants

R. Esmaeelzadeh<sup>1</sup>, R. Arami Shamasbi<sup>2</sup>

1,2-MalekAshtar University of Technology, Urmia, Iran

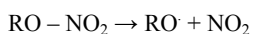
(Received: 07/14/2015, Accepted: 11/19/2015)

### Abstract

Autocatalysis decomposition of single and double-base propellants is caused to production of nitrogen oxides radicals. Produced radicals, meantime reducing the inner energy of propellant, increased the decomposition process. To restriction of this process, some materials were added to propellant formulation as a stabilizer. Common stabilizers are toxic; therefore, decreasing the toxicity and enhancing the stabilizing ability are focused by most of the researchers, which are resulted to introduction of some stabilizers such as clinoptilolite, zirconium silicate, ionic liquids and calcium carbonate. On other hands, with increasing of the phenyl group amounts, stabilizing ability is increased. This matter is caused to usage of polymeric stabilizers such as various acryl amide polymers and copolymers, malonanilides and etc. Considering to the importance of the stabilizers, in this paper, common stabilizers are introduced and their properties briefly have been investigated.

**Keywords:** Double-Base Propellant, Non-Toxic Stabilizer, Polymeric Stabilizer.

۱- مقدمه



همان‌طور که ذکر شد، دی‌اکسید نیتروژن و رادیکال RO $\cdot$  موجب تسریع واکنش تجزیه اجزای پیشرانه و محصولات ناشی از آن‌ها شده و رادیکال‌های جدید، مونواکسید، دی‌اکسید کربن و آب تولید می‌کنند. از این رو باید از ساختار فرمولاسیون حذف گردند. چون این فرآیند، خودکاتالیستی می‌باشد، پایدارکننده‌ها باید بتوانند با محصولات ابتدایی حاصل از تجزیه شدن (دی‌اکسید نیتروژن، اسید نیتریک و اسید نیتروز) واکنش داده و اثر خودکاتالیستی را کاهش دهند [۳]. موضوع در مورد پیشرانه‌های سه پایه کمی متفاوت است. تجزیه نیتروگوانیدین در این پیشرانه‌ها، سبب تشکیل آمونیاک می‌گردد که با نیتروژن دی‌اکسید واکنش می‌دهد. (واکنش ۲ و ۳)

بنابراین بحث پایداری در پیشرانه‌های سه پایه با پیشرانه‌های تک پایه و دوپایه متفاوت می‌باشد البته این به معنای عدم نیاز به پایدارکننده در پیشرانه‌های سه پایه نیست. از آنچه گفته شد مشخص می‌گردد که پایدار کننده مطلوب باید دارای خواص زیر باشد:

الف- ظرفیت جذب اکسیدهای نیتروژن

ب- توانایی خنثی کردن اسیدها

ت- توانایی ایجاد کلوئید با نیترو سلولز و نیتروگلیسرین

ث- خنثی بودن نسبت به NC و NG، قبل و بعد از واکنش با محصولات حاصل از تجزیه آن‌ها [۴، ۷].

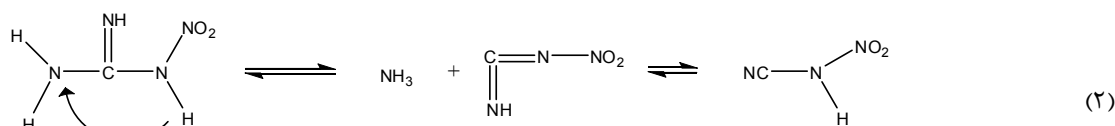
بر اساس نوع عملکرد، دو نوع پایدارکننده در پایداری پیشرانه‌های بر پایه نیترات استر قابل کاربرد هستند:

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

ب) ترکیباتی که علاوه بر نقش پایدارکنندگی، اثر ژل‌کنندگی نیز دارند. ترکیباتی مانند سنترالیت I (۱ و ۳-دی اتیل-۱ و ۳-دی فنیل اوره)، سنترالیت II (۱ و ۳-دی متیل-۱ و ۳-دی فنیل اوره)، سنترالیت III (N-اتیل-N-متیل-N-و-N-دی فنیل اوره)، آکاردیت II (N,N-دی فنیل-۱-متیل اوره)، آکاردیت III (N,N-دی فنیل -N'-اتیل اوره) از جمله این مواد می‌باشند [۸].

علت اصلی ناپایداری پیشرانه‌های تک پایه و دو پایه، تجزیه نیترات استرها و تولید محصولات گازی است. نکته قابل تأمل، سرعت تولید گاز بر اثر این فعل و انفعالات شیمیایی است، به نحوی که اگر سرعت تولید گاز از سرعت خروج از فرمولاسیون بیشتر باشد، منجر به انباشته شدن این گازها می‌گردد، که می‌تواند موجب شکست فیزیکی در پیشرانه (ایجاد ترک و یا حفره) گردد. برای حفظ ثبات و کیفیت پیشرانه‌ها در طی طول عمر خود (زمان نگهداری و عمر قفسه‌ای)، از مواد پایدارکننده در فرمولاسیون پیشرانه‌ها استفاده می‌شود. نیترات استرها (CO-NO $_2$ ) مستعد هیدرولیز با استفاده از واسط‌های اسیدی و بازی می‌باشند. نیترو سلولز (NC) و نیتروگلیسرین (NG) از مواد پرکاربرد در صنایع نظامی هستند و در شرایط معمولی، ناپایدار بوده و در یک واکنش گرمازا، NO $_x$ های گازی را تولید می‌کند. با پیشرفت واکنش تجزیه، فشار محصولات گازی افزایش می‌یابد که فرآیند تجزیه را به صورت خودکاتالیستی تسریع می‌کنند [۳-۱]. در طول انبارداری، فرآیند تخریب با گذشت زمان شتاب می‌گیرد. با آزمون کاهش وزن (اندازه گیری وزن نمونه قبل و بعد از گذشت زمان) می‌توان مقدار تخریب را اندازه‌گیری کرد. تخریب در زمان‌های اول بسیار آهسته و با حجم مشخص ۲-۵ $\mu$ g معادل ۰/۵  $\mu$ mol (NO $_2$ ) در روز و در دمای ۷۰ $^{\circ}$ C است. برای نیترو سلولز خالص (NC) در دمای ۷۰ $^{\circ}$ C و بعد از ۲ الی ۴ روز تخریب شدید شروع می‌شود [۴]. سرعت تجزیه به شرایط نگهداری، حضور یا عدم حضور ناخالصی‌ها و غیره در پیشرانه بستگی دارد. برای جلوگیری از تجزیه نیترات استرها، باید در مراحل اولیه آزاد شدن، اکسیدهای نیتروژن را مهار نمود تا از شروع واکنش‌های زنجیره‌ای تجزیه‌ای جلوگیری گردد [۵].

پایدار کننده‌های شیمیایی به دلیل جذب محصولات حاصل از تجزیه نیترات استرها، باعث کاهش سرعت وقوع واکنش‌های خود کاتالیستی می‌گردند. این ترکیبات، از فرآیند تجزیه پیشرانه جلوگیری نمی‌کنند ولی فعالیت کاتالیستی محصولات حاصل از تجزیه از قبیل NO، NO $_2$ ، HNO $_2$  و HNO $_3$  را متوقف می‌سازند. تجزیه گرماده نیترات استر در پیشرانه‌های کلوئیدی، شامل شکافت پیوند اکسیژن- نیتروژن و تولید دی‌اکسید نیتروژن است (واکنش ۱).



- ۳- ترکیبات پلی فنیل-تيازولو - تری آزین: مانند ۲، ۶- دی آرپل متیلن تيازولو [۳، ۲- a] پرمیدین ۳-، ۵، ۷- تری اون [۱۶]، ترکیب ۵، ۶، ۷- تری هیدرو-، ۵، ۷- دی فنیل تيازولو [۳، ۲-b]- s- تری آزین ۳-(۲h) اون [۱۷] و ترکیب ۲، ۴، ۶- تری فنیل- تيازولو [۳، ۲-a]- s- تری آزین [۱۸]
- ۴- n- (۲- استو اکسی اتیل)- p- نیترو آنیلین
- ۵- N- اتیل- ۴- نیترو آنیلین
- ۶- وازلین: به عنوان روان کننده و هم پایدار کننده استفاده می‌شود [۱۹].
- ۷- ژله نفتی<sup>۱</sup>: کردیت<sup>۲</sup> یک نوع از پیشرانه دوپایه است که حاوی ۴۰ الی ۳۰ درصد GTN<sup>۳</sup> می‌باشد در این پیشرانه از ژله نفتی به عنوان پایدار کننده استفاده شده است [۲۰].
- ۸- رزورسینول [۲۴-۲۱]: این ترکیب پایدارکننده ضعیفی محسوب می‌گردد [۱۴].
- ۹- ترکیب پایدار کننده N- متیل- پارا- نیترو آنیلین (MNA): برای افزایش طول عمر مفید پیشرانه‌های دوپایه و بدون دود استفاده می‌شود و یکی از پرکاربردترین پایدار کننده‌ها محسوب می‌شود. همچنین استفاده از پایدار کننده‌هایی مانند MNA میزان گاز تولیدی از پلیمر پلی گلیسیدیل نیترات و گامستوک<sup>۴</sup> را کاهش می‌دهد [۲۵].
- ۱۰- فنیل- سیکلوهگزان- ۱، ۳- دی اون- ۴- کربوکسانیلید<sup>۵</sup> [۲۶] با وجود گستردگی استفاده از پایدارکننده‌هایی با وزن مولکولی کم، این پایدارکننده‌ها در گذر زمان، مصرف شده و ویژگی‌های آن‌ها و زمان سرویس‌دهی آن‌ها کاهش می‌یابد. همچنین برخی از پایدارکننده‌ها پس از تجزیه و سوختن، محصولات سمی را بوجود می‌آورند برای رفع این مشکلات برخی مطالعات و پیشنهادها انجام گرفته است.
- ۳- پایدارکننده‌های غیر سمی**
- پایدارکننده‌های عمومی مانند DPA [۲۷] و P-NMA و EC [۲۸] که به طور گسترده استفاده می‌شوند اغلب خودشان، مشتقات آن‌ها و همچنین محصولات حاصل از احتراق آن‌ها در پیشرانه‌ها سمی می‌باشند اغلب پایدارکننده‌های معمولی مورد استفاده، به دلیل آزاد کردن گروه‌های نیتروز آمین‌ها خاصیت سمی بودن دارند، بنابراین نیاز است که این پایدارکننده‌ها با محصولات غیر سمی دیگری جایگزین گردند. برای دستیابی به چنین پایدارکننده‌هایی برخی ترکیبات به عنوان کاندیدا معرفی گردیده‌اند که در ادامه، تعدادی از آنها معرفی می‌گردد.

امروزه پایدار کننده‌های زیادی برای جلوگیری از تجزیه خود کاتالیستی در دسترس هستند که از آن جمله می‌توان به دی فنیل آمین DPA و سنترالیست I (CI)، پارا- نیترو - متیل آنیلین (PNMA)، آکاردیت II (AK) و ۲- نیترو دی فنیل آمین (2-NDPA) اشاره کرد [۹]. با استفاده از پایدار کننده‌ها، پایداری پیشرانه تک پایه در دمای ۷۰°C از ۲ تا ۴ روز انبارداری به سال‌ها افزایش پیدا می‌کند. در طول انبارداری، مقدار پایدارکننده‌ها کاهش می‌یابد. در نتیجه، میزان خطر تجزیه افزایش می‌یابد که ممکن است سبب خود اشتعالی آن شود. به منظور جلوگیری از این موضوع، پایداری پیشرانه‌ها در طول مدت انبارداری باید به صورت دوره‌ای بررسی گردد. یکی از روش‌هایی که برای اندازه گیری پایدارکننده در پیشرانه مورد استفاده قرار گرفته است، استفاده از طیف سنجی UV است [۱۰]. غالباً ۲٪ DPA، به عنوان حداقل پایدارکننده استفاده می‌شود [۴]. معمولاً در فرمولاسیون پیشرانه نیترو سلولزی، از ۱ تا ۵٪ پایدارکننده استفاده می‌شود [۱۱]. میزان مصرف پایدار کننده در پیشرانه، ارتباط نزدیکی با میزان گرمای انفجار آن دارد. اگر سطح انرژی‌زایی یک فرمولاسیون افزایش یابد، سرعت تولید گازهای اکسید ازت بیشتر می‌گردد. به طور کلی، با افزایش میزان گرمای انفجار، درصد پایدار کننده نیز باید افزایش یابد. گرمای انفجار تمامی پایدارکننده‌ها منفی است. بنابراین کمترین مقدار پایدارکننده مؤثر را باید انتخاب نمود تا کمترین تأثیر را بر روی کاهش گرمای انفجار مواد پُرانرژی فرمولاسیون داشته باشد [۱۲].

## ۲- انواع پایدار کننده‌ها

با توجه به نوع پیشرانه و مواد به کار رفته در آن، از انواع مختلفی از پایدار کننده‌ها می‌توان استفاده کرد. همان گونه که قبلاً گفته شد، این پایدار کننده‌ها، نیتروژن دی‌اکسیدهای تشکیل شده در طول تجزیه خودکاتالیستی را از محیط حذف می‌کنند و با جذب نیتروژن دی‌اکسید به حلقه‌های نیتروزو آمین و نیترو آمین‌ها تبدیل می‌گردند. در طول انبارداری، پایدارکننده‌های اصلی کاهش می‌یابند و تعدادی از مشتقات آن‌ها مانند ۲- نیترو دی فنیل آمین و n- اتیل- ۴- نیترو آنیلین و ۲- نیترو دی فنیل آمین را تولید می‌گردد. هر کدام از این مشتقات نیز به نوبه خود، می‌توانند به عنوان پایدار کننده عمل کنند. تعدادی از پایدارکننده‌های متداول استفاده شده در پیشرانه‌ها عبارتند از:

۱- دی فنیل آمین

۲- اتیل سنترالیست (EC) و متیل سنترالیست [۱۵-۱۳]

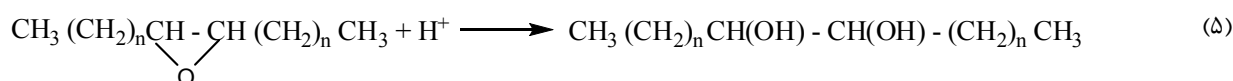
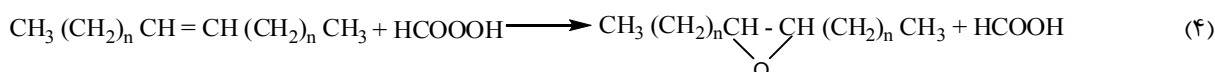
1-Petroleum Jelly  
2- Cordite  
3- Glycerol Trinitrate  
4-Gumstock  
5- 5-Phenyl-cyclohexane-1,3-dione-4-carboxanil

۳-۱- پایدارکننده های غیر سمی بر پایه روغن های اپوکسی شده

در سال های اخیر پایدارکننده ای بر پایه روغن اپوکسی شده با نام lankroflex E2307 (روغن سویای اپوکسی دار شده) و همچنین روغن های اپوکسیدار شده دیگری مانند روغن کتان اپوکسیدار شده نوع L، C14-22، ۲-اتیل هگزیل استر و اسیدهای چرب اپوکسیدار شده مخلوط با lankroflexED6 مورد بررسی قرار گرفته اند. این ترکیبات به دلیل داشتن منشأ گیاهی و عدم تولید محصولات سمی مورد توجه قرار گرفته اند. برای تهیه این پایدار کننده ها، ابتدا روغن اپوکسیدار می گردد (واکنش ۴)، سپس در شرایط اسیدی

موجود در فرآیند تخریب پیشرا نه، روغن اپوکسیدار شده تجزیه می شود (واکنش ۵) و محصول به دست آمده از این واکنش با محصولات NO<sub>x</sub> محیط وارد واکنش می شود و آن ها را به N<sub>2</sub> کاهش می دهد در حالیکه عامل های الکلی به عنوان عوامل کاهنده به ترکیبات کربونیلی اکسید می شوند (واکنش ۶):

و یا اینکه پیوند RCH-O-NO<sub>2</sub> یا RCH-O-NO که یک ترکیب هیدروکسی نیترات است، ایجاد می گردد [۲۹]. برخی از ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و سم شناسی پایدارکننده های غیر سمی ذکر شده در جدول ۱ آورده شده است [۳۰]:



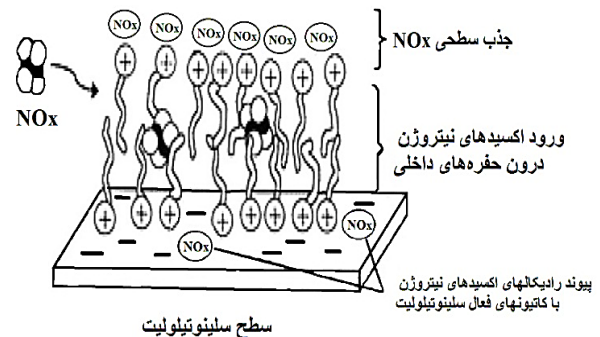
جدول ۱- ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و سم شناسی پایدارکننده های غیر سمی [۳۰].

lankroflex ED6	lankroflex L	lankroflex E2307	
مخلوط اسیدهای چرب، C14-22، اتیل هگزیل استر	روغن بذر کتان اپوکسیدار شده	روغن سویای اپوکسیدار شده	ترکیب
مایع زرد	مایع زرد	مایع زرد	رنگ/ حالت
۲۰۰ <	۲۰۰ <	۲۰۰ <	نقطه جوش (°C)
۹۲۲	۱۰۳۰	۹۹۵	دانسیته (kg/m <sup>3</sup> ) در ۲۵ °C
۳۵	۸۰۰	۳۵۰	ویسکوزیته سینتیکی (cSt)
نامحلول	نامحلول	نامحلول	حلالیت در آب
۳۸/۸	۲۰۰ <	۲۰-۴۰	دهانی
۲۰۰ <	۲۰۰ <	۲۰۰ <	حلالیت بحرانی LD50 (g/kg) پوستی
منفی	منفی	منفی	سمیت بحرانی
منفی	منفی	منفی	سمیت ژنتیکی
منفی	منفی	منفی	اطلاعات مربوط به میزان سرطانزایی، جهش ژنتیکی و آسیب ژنتیکی بر جنین <sup>۲</sup>

1-Epoxidized Soybean Oil  
2-Carcinogenicity, Mutagenic, and Teratogenic Data

## ۳-۲- پایدار کننده سلینوتیلولیت

معمولاً برخی از ترکیبات هتروسیکلی و آلی به عنوان پایدار کننده‌های پیش‌رانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آن جمله می‌توان به نفتالین، مونو نیترو نفتالین، N,N- دی فنیل بنزآمید، کربازول، دی فنیل آمین و دی فنیل نیتروزو آمین اشاره کرد. از پایدار کننده‌های معدنی برای حذف ترکیبات سمی حاصل واکنش پایدار کننده آلی یا محصولات ناشی از تجزیه پیش‌رانه دوپایه (DBP) استفاده می‌شود. برای مثال، الک مولکولی (MS<sup>1</sup>) آلومینیوم سیلیکات، به پیش‌رانه‌هایی اضافه می‌گردد که در طول فرآیند تجزیه خود CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, F<sub>2</sub> و NO<sub>x</sub> آزاد می‌کنند. الک مولکولی آلومینیوم سیلیکاتی برای این کار مناسب است که اندازه خلل و فرج آن کمتر از ۱۰ آنگستروم باشد. زئولیت، گروه بزرگی از سیلیکات‌های آلومینیوم هیدراته است که می‌تواند سدیم، کلسیم یا کاتیون‌های دیگر (اتم‌هایی با بار مثبت یا خوشه‌های اتمی)، مولکول‌های آب و حتی مولکول‌های آلی را در ساختار سه بعدی قفسه‌ای و گودال ماندش به دام اندازد. یون و مولکول‌های حسی شده، می‌توانند بدون تخریب شبکه آلومینو سیلیکات جداسازی یا جا به جا گردند. زئولیت، موارد استفاده وسیع‌تری را به عنوان عامل‌های مبادله کننده یون، کاتالیست و فیلترهای مولکولی در فرآیندهای صنعتی دارد. سلینوتیلولیت<sup>۲</sup> به عنوان یک زئولیت، کاربردهای بسیار متفاوتی دارد که از آن جمله می‌توان به فیلتر آب شرب، جاذب گاز، الک‌های شیمیایی، عامل کنترل کننده بو و غیره اشاره نمود. نانو سلینوتیلولیت پایدار کننده مناسب برای پیش‌رانه‌های دوپایه محسوب می‌گردد [۳۱]. تست‌های پایداری حرارتی این ماده با پراش اشعه (XRD)X، میکروسکوپی نیروی اتمی<sup>۳</sup> (AFM) و روش المان کاربردی<sup>۴</sup> (AEM) نتایج خوبی را در پایدار کردن DBP نشان داده است. مکانیسم پایدار کردن DBP با استفاده از سلینوتیلولیت (شکل ۱) را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد:

شکل ۱- طرح تشکیل سطح دو لایه از NO<sub>x</sub> (دم به دم) در سطح

سلینوتیلولیت [۳۱]

مرحله اول شامل جذب است (جذب شیمیایی یا فیزیکی) که گاز NO<sub>x</sub> در اثر برهمکنش با گروه‌های سطحی کاتیونی، جذب شده و سطح دو لایه‌ای در رویه خارجی زئولیت تشکیل می‌دهد. دومین مرحله شامل ورود NO<sub>x</sub> درون حفره‌های داخلی سلینوتیلولیت است. سومین مرحله ممکن است شامل پیوند رادیکال‌های گازی NO<sub>x</sub> جذب شده با کاتیون‌های فعال زئولیت، در ساختار پایه داخلی آن است [۳۱].

مطالعات انجام گرفته در مورد این پایدار کننده معدنی، نشان داده است که افزایش ۴٪ از نانو سلینوتیلولیت به پیش‌رانه‌های دو پایه بهترین تأثیر را در پایدار کردن دارد [۳۲ و ۳۱].

## ۳-۳- الک مولکولی زیرکونیوم سیلیکات

از الک مولکولی (MS)، بویژه از نوع زیرکونیوم سیلیکات (ZrSiO<sub>4</sub>) به عنوان پایدار کننده برای پیش‌رانه دو پایه اصلاح شده کامپوزیتی CMDB<sup>۵</sup> استفاده می‌شود. نتایج تست پایداری و DTA بیانگر این مطلب است که CMDB پایدار شده با MS پایه زیرکونیوم سیلیکات تا ۳۰ سال پایدار شده است. الک مولکولی دیگری از جمله آلومینیوم سیلیکات نیز به عنوان پایدار کننده استفاده می‌شود. علت تأثیر گذاری MS، در وجود حفرات و شکافهایی در ساختار آن است که اسیدهای حاصل از تجزیه نترات استر که به عنوان کاتالیست تجزیه عمل می‌کند را در خود جذب می‌نماید [۲۱].

## ۳-۴- کلسیم کربنات

در برخی از ترکیبات پیش‌رانه‌های دوپایه از کلسیم کربنات به عنوان پایدار کننده استفاده شده است [۳۳]. با افزایش ۰/۳ درصد وزنی از کلسیم کربنات به پایدار کننده DPA، عمر قفسه‌ای<sup>۶</sup> پیش‌رانه تک پایه دو برابر شده است. یکی از معایب افزایش این ماده به فرمولاسیون پیش‌رانه، افت سرعت سوزش است که پیشنهاد شده است که برای جبران افت سرعت سوزش حاصل از افزایش CaCO<sub>3</sub>، قطر منافذ را افزایش داد [۳۴ و ۳۵].

## ۳-۵- تری فنیل آمین (TPA)

N- نیتروزو آمین‌های حاصل از تجزیه بسیاری از پایدار کننده‌های مرسوم در پیش‌رانه‌ها، عامل بسیاری از جهش‌های ژنی و جزو یکی از عوامل سرطانزا می‌باشند. میزان سرطانزایی در ترکیبات N- نیتروزو آمین‌ها به صورت زیر است:

N,N- دی آریل-N<NO-N- آریل-N- آلکیل-N<NO-N, N- دی آلکیل-NO-N

5- Composite Modified Double Base  
6- Shelf life

1-Molecular Sieve  
2-Clinoptilolite  
3-Atomic Force Microscope  
4- Applied Element Method

همچنین داشتن گروه‌های متناوب الکترون کشنده و الکترون دهنده سبب افزایش پایداری پیشرانه می‌گردند و همچنین چندین گروه فنیل در کوپلیمرها جایگاه حلقه‌های فعالی برای گرفتن محصولات گازی حاصل از تجزیه نیترو سلولز را فراهم می‌نماید [۴۱]. بنابراین پایدارکننده‌های پلیمری می‌توانند گزینه مناسبی برای افزایش پایداری پیشرانه‌ها باشند.

#### ۱-۴- پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون N-(۴-کلروفنیل) آکریل آمید (4-CPA) و N-(۴-متیل فنیل) آکریل آمید (4-MPA)

اخیراً شهابا و حسن، هوموپلیمرها و کوپلیمرها را به عنوان پایدار کننده‌ی نیترو سلولز معرفی و با پایدار کننده‌های کلاسیک دی فنیل دی اتیل اوره مقایسه کردند [۳]. هوموپلیمرها و کوپلیمرها در مقایسه با acrylamide N-(4-nitrophenyl) پایداری حرارتی بیشتر نیترو سلولز را ایجاد می‌کنند. ضمن اینکه نتایج، حاکی از پایداری بیشتر پلیمرهایی با استخلاف در موقعیت پارا می‌باشد. به عنوان مثال، پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون موادی مانند N-(۴-کلرو فنیل) آکریل آمید<sup>۲</sup> (4-CPA) و N-(۴-متیل فنیل) آکریل آمید<sup>۳</sup> (4-MPA) قابلیت پایدارکنندگی مناسبی از خود نشان می‌دهند (شکل ۳ و ۴): کارایی بالای کوپلیمرها، ناشی از تکرار واحدهای حلقه فنیل است که امکان بالایی را برای واکنش با محصولات تجزیه نیترو سلولز فراهم می‌کند. خاصیت الکترون دهنده‌گی و الکترون کشندگی CH<sub>3</sub> و Cl تفاوت بسیار کمی را در قدرت پایدارکنندگی ایجاد می‌کند. با توجه به جدول ۲، پلیمر 4-MPA، نسبت به سنترالیته، قدرت پایدارکنندگی بالاتری دارد که می‌توان آن را به پلیمری بودن و در نتیجه قرار گرفتن حلقه‌های آروماتیک در کنار هم نسبت داد [۳]. پلیمر 4-CPA علاوه بر داشتن حلقه‌های آروماتیک پلیمر شده، دارای گروه کشنده کلر بر روی حلقه آروماتیک نیز می‌باشد که نسبت به گروه دهنده متیل، توانایی ایجاد پایدارکنندگی نسبتاً بیشتری دارد. کوپلیمر 4-CPA و 4-MPA نیز به دلیل داشتن حلقه‌های آروماتیک با گروه کشنده کلر و حلقه‌هایی با گروه دهنده متیل، قدرت پایدارکنندگی بین پلیمر 4-CPA و پلیمر 4-MPA دارد.

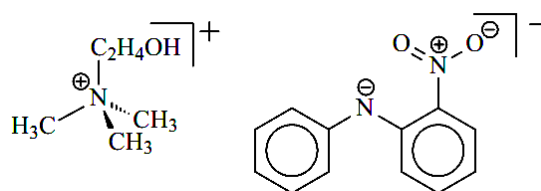
جدول ۲- انرژی فعال‌سازی مربوط به تجزیه حرارتی نمونه‌های نیتروسولولزی حاوی پایدارکننده‌های مختلف [۳].

E <sub>a</sub> (kJ/mol)	پایدار کننده
۲۴۱٫۴	Poly (4-CPA)
۳۱۱٫۴	کوپلیمر 4-CPA و 4-MPA
۲۲۸٫۷	Poly (4-MPA)
۲۰۴٫۳	سنترالیته (C 1)

از بین پایدارکننده‌های مرسوم مانند آکاردیت II، DPA، اتیل سنترالیته و نیترو اتیلن آنیلین، آکاردیت II کمترین سمیت را دارد ولی با این حال این پایدارکننده نیز، مقادیری N- نیتروزو دی فنیل آمین را تولید می‌کند. تری فنیل آمین جزو کاندیداهایی است که به عنوان پایدارکننده غیر سمی شناخته شده است. TPA، به عنوان پایدارکننده مؤثر برای پیشرانه‌های پایه NC شناخته شده است. واکنش پذیری آن با NG بسیار پایین‌تر از DPA و آکاردیت II است [۲۷].

#### ۳-۶- مایعات یونی

یکی از ویژگی‌های بارز مایعات یونی<sup>۱</sup> (IL)، سازگاری با محیط زیست و غیر سمی بودن آن‌هاست و اغلب برای تهیه پیشرانه‌های فضایی غیر سمی و کارآمد استفاده می‌شوند [۳۶-۳۸]. یکی دیگر از کاربردهای مایعات یونی، استفاده از آن‌ها در تهیه پایدارکننده‌های پرنرژی می‌باشد. با توجه به این که، میزان انرژی اغلب پایدارکننده‌ها در گذر زمان کاهش می‌یابد، پایدارکننده‌های پرنرژی بر پایه مایعات یونی، یکی از راه حل‌ها برای حل این مشکل می‌باشند. با انتخاب یونهای مناسب می‌توان کارایی ویژه مورد نظر را فراهم نمود. در این ترکیبات، یک یون، قابلیت پایدارسازی را دارد (عموماً به اجزاء NO<sub>x</sub> متصل می‌گردد) در حالیکه یون مقابل، خاصیت انرژی‌زایی دارد. نمونه‌ای از انواع پایدار کننده‌های بر پایه مایعات یونی مربوط به یون نیترو دی فنیل آمین NDPA و کولین است (شکل ۲) [۳۹ و ۴۰].



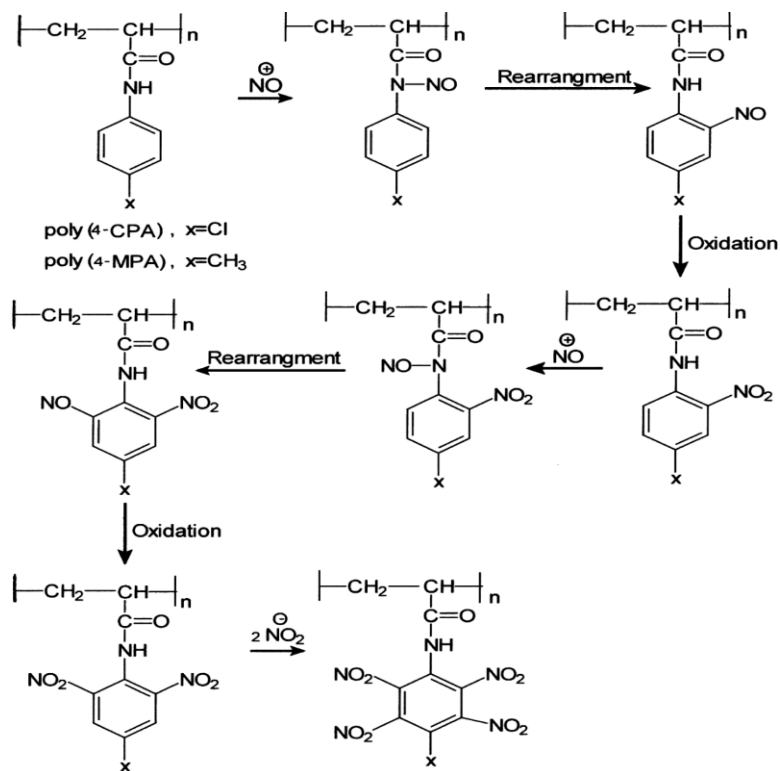
شکل ۲- نمونه‌ای از پایدارکننده‌های بر پایه مایعات یونی [۳۹].

#### ۴- پایدارکننده‌های پلیمری

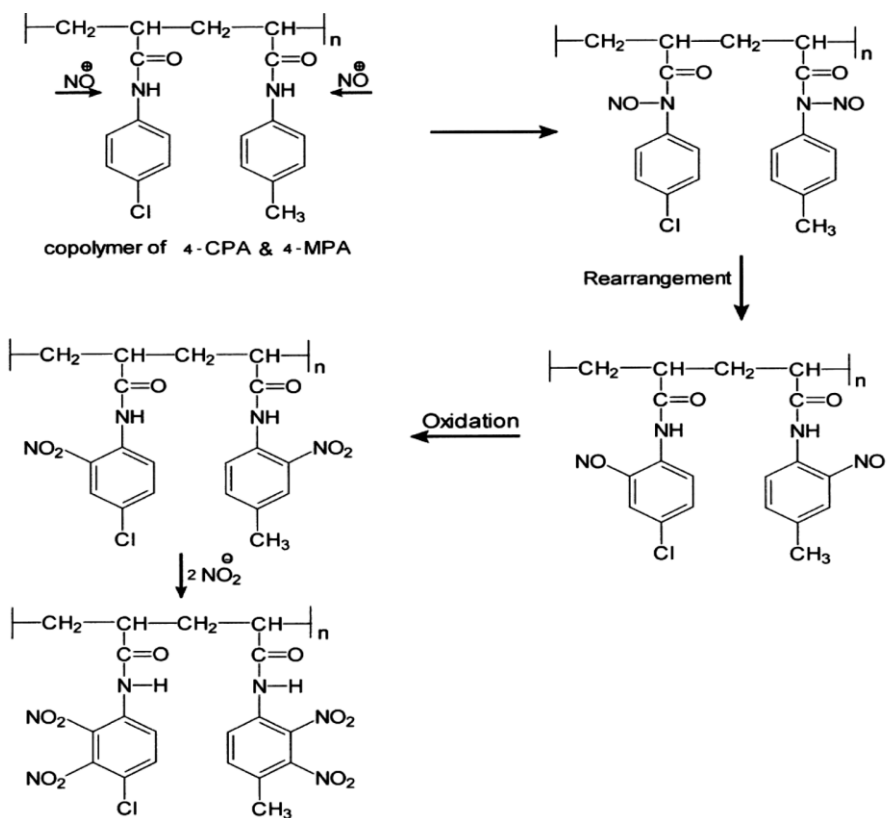
برای حل مسئله مهاجرت و همچنین کاهش کارایی پایدارکننده در گذر زمان، ترکیبات پلیمری می‌توانند انتخاب بهتری باشند؛ گرچه تاکنون توجه شایسته‌ای به آن‌ها نشده است. در پایدارکننده‌های مهمات قدیمی، پایدارکننده‌های کلاسیک می‌توانند به دیگر ترکیبات تبدیل گردند در حالی که مزیت اصلی پایدارکننده‌های پلیمری نسبت به بقیه پایدارکننده‌ها، جلوگیری از مسئله مهاجرت است [۳]. همچنین ژلاتینه کردن پلیمر، می‌تواند انرژی فعال‌سازی کل را در مخلوط پیشرانه افزایش دهد. پلیمرها با داشتن واحدهای تکراری فنیل و

2- N-(4-Chlorophenyl)acrylamide  
3- N-(4-Methylphenyl)acrylamide

1-Ionic liquid



شکل ۳- مکانیسم واکنش هومو پلیمر با محصولات تجزیه نیترو سلولز [۳].



شکل ۴- مکانیسم واکنش کوپلیمرها با محصولات تجزیه نیترو سلولز [۳].

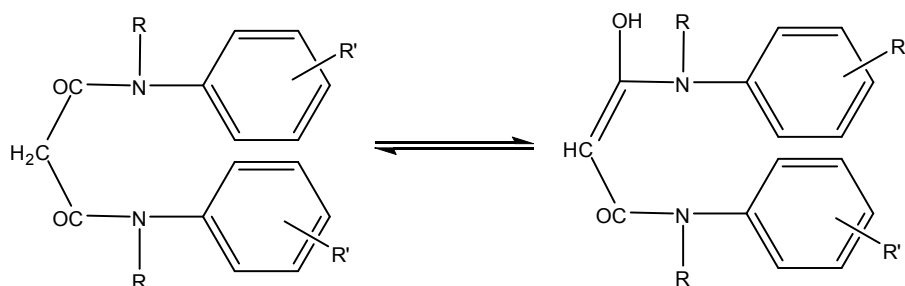
#### ۴-۲- مالونانیلیدها و دایمر آن‌ها

بر طبق مطالعات اخیر، مالونانیلیدها<sup>۱</sup> به عنوان دسته جدیدی از پایدارکننده‌های پیشرانه‌های دوپایه مورد توجه قرار گرفته‌اند. مالونانیلیدها کاربردهای زیادی از جمله در رنگ‌ها، رنگ دانه‌ها، صنایع داروسازی، پایدارکننده برای پلیمرها، عملکرد ضد التهابی و کاربری‌های مختلف در صنایع گوناگون دیگر دارند [۴۱]. تست‌های کیفی پایدارکنندگی بر روی پیشرانه‌های دو پایه (DBP) از جمله تست حرارت آبل<sup>۲</sup>، تست ذخیره سازی بین‌المللی در ۱۰۰°C<sup>۳</sup>، نشان دهنده رفتار مشابه مالونانیلیدها با اتیل سنترالیت می‌باشد. نتایج تست‌های پایدارگی کمی مانند پایداری در تست حرارتی داچ در ۱۰۵°C، تست جانک-برگمن در ۱۲۰°C، تست کالریمتری و تعیین دمای دفلگريشن نشان‌دهنده این نکته است که مالونانیلیدهای M2 و M3 اثرات پایدارکنندگی بهتری نسبت به C1 دارند و مالونانیلید M5 اثر پایدارکنندگی مشابه C1 و مالونانیلیدهای M1 و M4 اثر کمتری دارند [۵]. ساختار مالونانیلیدها در شکل ۵ نشان داده شده است.

از بین مشتقات مختلف از مالونانیلید، O، O'-دی نیترو مالونانیلید به عنوان پایدارکننده بهتر شناخته شده است [۴۱]. از محاسبات غیر

ایزوترمال اوزاوا<sup>۴</sup>، محاسبه شده است که مانونانیلیدها به عنوان پایدارکننده‌های جدید، پایداری بالایی را نسبت به پایدارکننده‌های کلاسیک در پیشرانه ایجاد می‌کنند [۴۳].

همچنین دایمرهای مالونانیلید به عنوان پایدارکننده پیشرانه ویژگی‌های مناسبی از خود نشان داده‌اند. تغییر ساختار ساده مشتقات مالونانیلید به دایمر آن، سبب افزایش قدرت پایدارکنندگی می‌گردد. در مورد دایمرها نیز دایمر O، O'-دی نیترو مالونانیلید به عنوان بهترین پایدارکننده از بین دایمرهای مختلف می‌باشد. شماتیک کلی از تهیه دایمر مالونانیلیدها در شکل نشان داده شده است همچنین نتایج DSC برای نمونه‌های پیشرانه‌های حاوی پایدارکننده‌های مختلف بر پایه مالونانیلید و همبستگی کاهش TG با تجزیه در گستره T<sub>i</sub>-T<sub>f</sub> (T<sub>i</sub> دمای آغازین تجزیه، T<sub>m</sub> دمای تجزیه بیشینه و T<sub>f</sub> دمای پایانی تجزیه است) در جدول ۳ مقایسه شده است [۴۴]. ترتیب افزایش انرژی فعال سازی برای تجزیه نمونه‌های نیترو سلولز حاوی پایدارکننده‌های مختلف دایمر مالونانیلید به صورت زیر است:



M1, R=H, R'=H

M2, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=H

M3, R=H, R'=o-NO<sub>2</sub>

M4, R=H, R'=m-NO<sub>2</sub>

M5, R=H, R'=p-NO<sub>2</sub>

شکل ۵- ساختار مالونانیلیدها [۵].

جدول ۳- نتایج DSC برای نمونه‌های پیشرانه‌های حاوی پایدارکننده‌های مختلف و همبستگی کاهش TG با تجزیه در گستره Ti-Tf [۴۴].

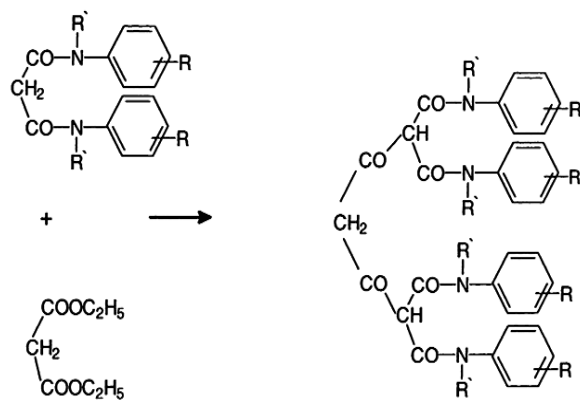
پایدار کننده	Ti	Tm	Tf	کاهش وزن (%)	انرژی فعال سازی (kj/mol)
M2	۱۵۵/۶	۱۹۰/۴	۲۱۰/۷	۴۸/۳	۱۳۹/۳۱
M3	۱۶۰/۲	۱۹۱/۷	۲۱۰/۹	۶۵	۱۰۹/۶
M4	۱۵۱/۱	۱۸۹/۸	۲۰۹/۳	۴۵/۹	۱۴۳/۴۳



۳-۴- پایدارکننده‌های پلیمر و کوپلیمرهای آکریل آمیدو به

عنوان پایدار کننده برای نیترو سلولز

در کاری که قبلاً توسط شهاتا و همکارانش [۴۱] انجام شده است پلی ۴-N- نیترو فنیل آکریل آمید (جدول ۴) با داشتن واحدهای تکراری حلقه فنیل با استخلاف در موقعیت پارا و گروه NO<sub>2</sub>، پایداری حرارتی نیترو سلولز را به صورت محسوسی در مقایسه با پایدار کننده‌های کلاسیک پیشرانه (سنترالیت) بهبود می‌دهد. هر واحد تکراری، دو حلقه فنیل و یک استخلاف الکترون دهنده -CH<sub>3</sub> و یک گروه الکترون کشنده مانند اتم Cl دارد. نتایج بدست آمده نشان دادند که پایداری پیشرانه‌ها با استفاده از پایدارکننده‌های پلیمری افزایش یافته است [۴۱]؛ به ویژه این موضوع در مورد کوپلیمرها، به صورت آشکاری مشهود است. وجود دو حلقه فنیل در هر واحد تکراری کوپلیمر، جایگاه حلقه‌ای فعالی برای گرفتن محصولات گازی حاصل از تجزیه نیترو سلولز را فراهم می‌نماید [۴۳].

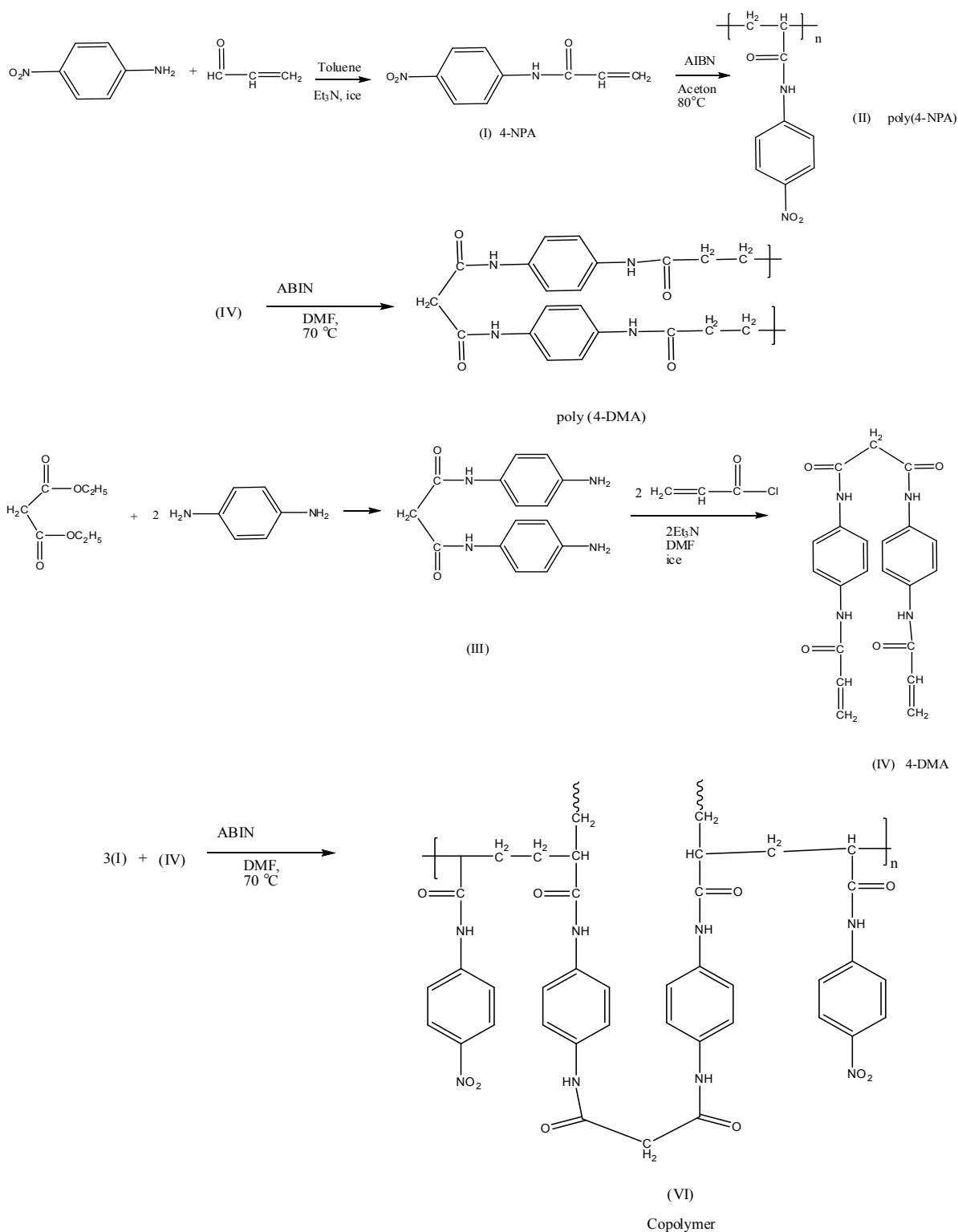


MA2 = malonyl p,p'-dinitromalonanilide, dimer R' = H , R = p-NO<sub>2</sub>  
 MA3 = malonyl N,N'-diethylmalonanilide dimer R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> , R = H  
 MA4 = malonyl o,o'-dinitromalonanilide dimer R' = H , R = o-NO<sub>2</sub>

شکل ۶- شماتیک کلی از تهیه دایمر مالونانیلیدها [۴۴].

جدول ۴- ویژگی‌های مونومر 4-NPA و 4-DMA و نقطه ذوب آن‌ها [۴۱].

نقطه ذوب (°C)	ساختار	مخفف	نام
۲۳۸		4-NPA	۴-N- نیترو فنیل آکریل آمید
۳۵۵		4-DMA	۴، ۴'- دی آکریل آمیدو مالونانیلید



شکل ۷- روش تهیه پلیمر poly 4-NPA و poly 4-DMA و کوپلیمر آن‌ها [۴۱].

با افزایش پایدارکننده زمان طولانی‌تری را برای رسیدن به ماکزیمم سرعت تجزیه حرارتی نیاز دارد و همچنین دمای بالایی را برای شروع تجزیه نیازمند است [۴۳].

با استفاده از مطالعات غیر ایزوترمال DSC و TGA برای پیشرانه‌های دو پایه حاوی پایدارکننده‌های کلاسیک و پایدارکننده‌های جدید، می‌توان ویژگی‌ها و تفاوت‌های آن‌ها را مقایسه نمود (جدول ۵). با استفاده از نتایج بدست آمده، واضح و روشن است که پایداری پیشرانه

جدول ۵- نتایج TGA و DSC برای نمونه‌های نیتروسولوزی حاوی پایدارکننده‌های مختلف [۴۱].

DSC				TGA			پایدارکننده
کاهش وزن در محدوده (T <sub>i</sub> - T <sub>f</sub> )				کاهش وزن(%) در دمای ایزو ترم(°C)			
درصد کاهش وزن	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	۱۷۰	۱۶۰	۱۵۰	
۶/۷۱	۲۴۶	۱۹۵	۱۶۶	۷/۱۰۱	۵/۰۸۳	۲/۹۶۶	پلی 4-NPA
۷/۷۱	۲۴۱	۱۹۴	۱۷۵	۱۳/۴۶۸	۸/۶۷۲	۵/۹۲۹	کوپلیمر
۸/۰۲	۲۴۹	۲۰۱/۴۱	۱۹۴/۳۵	۱۶/۵۰۴	۹/۳۴۲	۷/۳۳	پلی 4-DMA
۴۸	۲۶۸	۱۸۷/۹۹	۱۷۳/۸۱	۱۷/۷۳۵	۱۰/۴۸۳	۸/۸۸۸	سنترالیت I

۴-۴- پایدارکننده ترکیبی پلی ۲- آکریلویل - N', N- بیس (۴- نیترو فنیل) پروپان دی آمید و پلی ۲- آکریلویل - N', N- بیس (۴- متیل فنیل) پروپان دی آمید از جمله ترکیبات دیگری که به دلیل داشتن حلقه فنیل در ساختارشان و همچنین وجود گروه‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده کوپلیمر حاصل از مونومرهای 2-ANP و 2-AMP می‌باشد. ویژگی‌های مونومر 2-ANP و 2-AMP و نقطه ذوب آن‌ها در جدول ۷ آورده شده است.

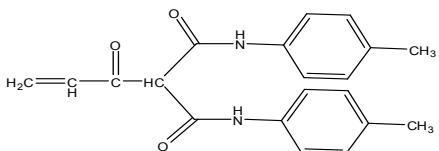
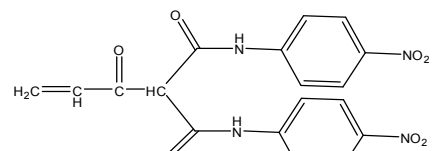
دو پلیمر 2-ANP و poly-2-ANP در حضور AIBN تشکیل کوپلیمری را می‌دهد که ویژگی‌های پایداری مناسبی برای پیشرانده نیترو سلولزی به وجود آورده است. همچنین نتایج آزمون‌ها نشان داده است که تأثیر ترکیبی مناسب برای پلی 2-ANP و پلی 2-AMP به عنوان پایدار کننده نیترو سلولز به ترتیب در نسبت‌های ۵۰٪:۵۰٪ و ۲۵٪:۷۵٪ به دست می‌آید [۴۵]. سنتز poly-4-ANP و poly-4-AMP در شکل ۸ نشان داده شده است.

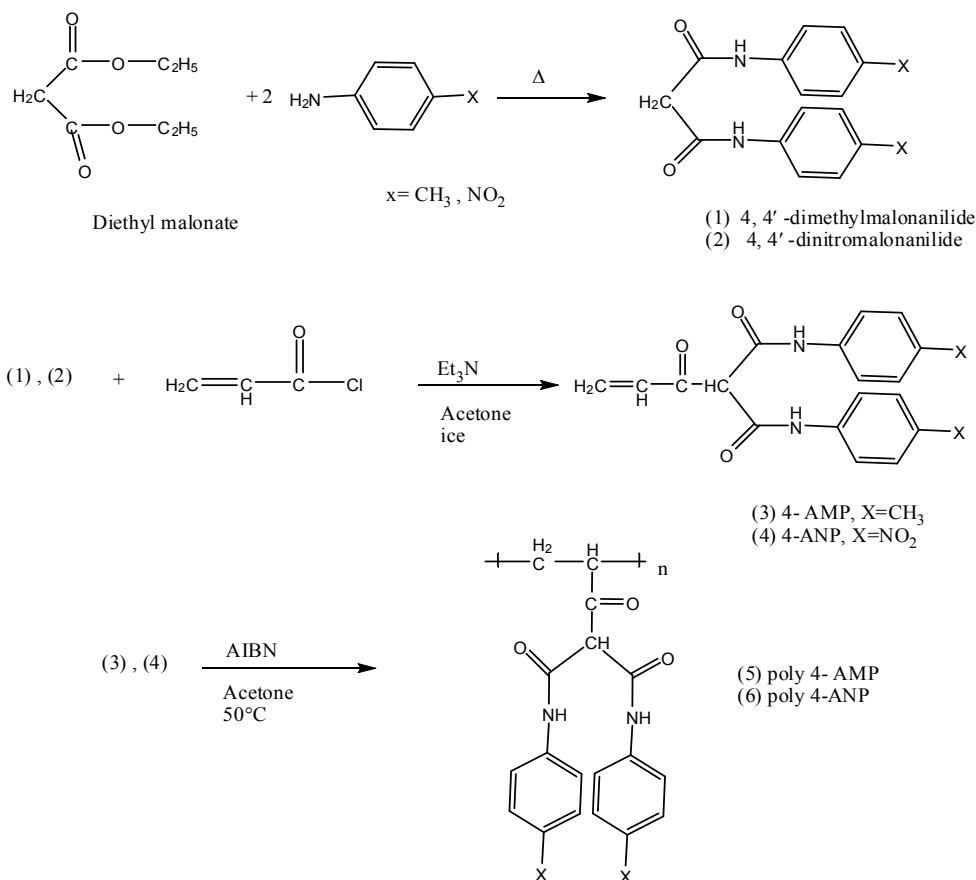
در جدول ۶، میلی لیتر NaOH، مقدار مورد نیاز برای خنثی کردن نیتریک اکسیدهای محلول در آب را نشان می‌دهد و مقادیر کوچک آن بیانگر کارآمدی بالای پایدارکننده است. از نتایج برگمن- جانک (جدول ۶) مشخص است که پلی 4-NPA بسیار مؤثرتر از Cl و دیگر پلیمرهای پیشنهاد شده است. همچنین انرژی فعال سازی (Ea)، مقدار انرژی لازم برای شروع تجزیه و کاهش وزن ۱۲٪ برای هر نمونه در سرعت حرارت دهی ۵، ۱۰ و ۱۵ °C/min با استفاده از روش اوزاوا را نشان می‌دهد که نتایج، گویای نیاز این ترکیب به انرژی فعال سازی بالا و در نتیجه نشانگر پایداری بیشتر نمونه است. همان‌گونه که از جدول ۶ مشخص است انرژی فعال سازی پلی 4-NPA برابر با ۱۳۶/۳۴ kJ/mol است که بالاتر از نمونه پایدار شده با پایدارکننده سنترالیت می‌باشد. پلی 4-NPA یک پایدارکننده برتر برای پیشرانده است و کوپلیمرهای تهیه شده از آن‌ها نسبت به سنترالیت I بسیار مؤثرتر هستند. کارایی پلی 4-DMA قابل مقایسه با سنترالیت I است.

جدول ۶- نتایج برگمن- جانک و پارامتر سنیتیکی تجزیه حرارتی برای نمونه‌های نیتروسولوزی حاوی پایدارکننده‌های مختلف [۴۱].

پایدارکننده	Ea(kj/mol)	بیرگمن- جانک (میلی لیتر NaOH (N ۰/۰۵))
پلی 4-NPA	۱۳۶/۳۴	۰/۳
کوپلیمر	۱۲۶/۹۴	۰/۷
پلی 4-DMA	۱۱۰/۸۸	۰/۸
سنترالیت I	۱۱۰	۰/۸

جدول ۷- ویژگی‌های مونومر 2-ANP و 2-AMP و نقطه ذوب آن‌ها [۴۵].

نقطه ذوب (°C)	ساختار	مخفف	نام
۲۴۰		2-AMP	۲- آکریلویل - N', N- بیس (۴- نیترو فنیل) پروپان دی آمید
۲۱۰		2-ANP	۲- آکریلویل - N', N- بیس (۴- متیل فنیل) پروپان دی آمید



شکل ۸- سنتز poly-4-AMP و poly-4-ANP [۴۵].

همچنین با افزایش واحدهای فنیلی و گروه‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده، توانایی پایدارکننده در جذب و نگهداری گازهای NO<sub>x</sub> و در نتیجه پایداری پیشرانه افزایش می‌یابد. پایدارکننده‌های پلیمری می‌تواند دریچه‌ای برای تهیه پایدارکننده‌های پیشرانه‌ها فراهم آورد. با این وجود، شناخت انواع پایدارکننده و داشتن اطلاعات کافی در مورد ویژگی‌های هر یک از آن‌ها به منظور دستیابی به سازگاری بیشتر و عدم افت عملکردی پیشرانه ضروری می‌باشد. پایدارکننده‌های مختلف، دارای ویژگی‌های گوناگونی هستند که با توجه به نوع فرمولاسیون، مدت طول عمر پیشرانه، قابلیت دسترسی و ... ممکن است از هر کدام از آن‌ها استفاده شود. تلاش‌ها در جهت دست یافتن به پایدارکننده‌هایی که در ضمن حفظ پایداری پیشرانه و افزایش عمر قفسه‌ای آن برای سال‌های طولانی، از تولید مواد سمّی و سرطان‌زای حاصل از خود پیشرانه و محصولات احتراقی پایدارکننده جلوگیری نماید، همچنان ادامه دارد.

## ۵- نتیجه گیری

پایدارکننده‌ها به منظور افزایش ایمنی و طول عمر پیشرانه‌ها به فرمولاسیون آن‌ها اضافه می‌شود. معمولاً هرچه ترکیب پایدارکننده، توانایی بیشتری در جذب و به دام انداختن رادیکال‌های آزاد و اکسیدهای نیتروژن داشته باشد، پایدارکننده مطلوب‌تری محسوب می‌شود. پایدارکننده‌ها، معمولاً ترکیبات آلی حاوی حلقه یا حلقه‌های آروماتیک هستند که توانایی جذب رادیکال‌های آزاد و پایداری آن را دارند. امروزه تحقیقات بر روی پایدارکننده‌ها، بر روی دو گزینه کاهش سمّیت و افزایش قدرت پایدارکنندگی متمرکز شده است. در مورد کاهش سمّیت، پایدارکننده‌های معدنی و مایعات یونی بیشتر مورد توجه هستند. در زمینه افزایش پایدارکنندگی نیز، پایدارکننده‌های پلیمری و کوپلیمری بیشتر مدنظرند. با مرور آنچه گفته شد، مشتقات پایدارکننده‌هایی که دارای گروه نیترو در موقعیت پاراهستند، قدرت پایدارکنندگی بیشتر نسبت به مشتقات ارتو و متا دارند.

## مراجعه

- [۱] موسایی اسکویی، یونس؛ موسوی آذر، علی؛ کشاورز، محمد حسین؛ کهنجی، محمد؛ ساعدی، نوراله "اثر-ان-متیل-۴-نیتروانیلین، ۲-نیترودینیترو دی فنیل آمینو دی فنیل آمین به عنوان پایدارکننده برای پیشرانه تک پایه"، مجله علمی-پژوهشی مواد پرنرزی، سال هشتم، شماره ۲، صفحه ۲۳، ۱۳۹۲.
- [2] Bellerby, J. M.; Sammour, M. H. "Stablizer Reaction in Cast Double Base Rocket Propellants."; Propell, explos, pyrot, 1991, 16,235-239.
- [3] Shehata, A.B.; Hassan, M. A. "Poly N-(4-Chlorophenyl), Poly N-(4-Methylphenyl) Acrylamides and the Copolymer of their Monomers as Stabilizers for Nitrocellulose."; Polym. Degrad. Stab., 2002,77,355-370.
- [4] Lindblom, T. R. "Reactions in Stabilizer and Between Stabilizer and Nitrocellulose in Propellants." Propell, explos, pyrot., 2002, 27,197-208.
- [5] Zayed, M.A.; Mohamed, A. A.; Hassan, M. A. M. "Stability Studies of Double-Base Propellants With Centralite and Malonanilide Stabilizers Using MO Calculations in Comparison to Thermal Studies."; J. Hazard. Mater., 2010,179, 453-461.
- [6] Boers, M. N.; Klerk, W. W. P. "Lifetime Prediction of EC, DPA, Akardite II and MNA Stabilized Triple Base Propellants, Comparison of Heat Generation Rate and Stabilizer Consumption."; Propell, explos, pyrot., 2005, 30(5),356-362.
- [7] Gibson, J. D. "Urethane compounds and CMDDB propellants stabilized there with."; US Patent 4,478,656, 1984.
- [۸] فارغی علمداری، رضا؛ ذکری، نگار "مقایسه روش‌های سنتز آکاردیت II و معرفی روش بهینه سنتز"; مجله تحقیق و توسعه مواد پرنرزی، سال چهارم، شماره ۱، صفحه ۲۱، ۱۳۸۷.
- [9] Kubata, N. "Propellants and Explosives: Thermochemistry and Combustion."; Wiley, West Sussex, 2001.
- [10] Ruffin, P. B.; Edwards, E. C.; Brantley, L.; Luo, F. "System and Method for Detecting the Amount of Stabilizer Degradation in Solid Rocket Propellant."; US Patent 2014/0,022,551A1, 2014.
- [11] Pierce, E. M. "Nitrocellulose Solid Propellant Composition With Load Additive To Reduce Radar Attenuation."; US Patent 3,808,061, 1974.
- [۱۲] فارغی علمداری، رضا؛ موسوی ندوشن، سید امان اله؛ هراتی، مرمتی "تأثیر نوع و مقدار پایدارکننده شیمیایی روی گرمای احتراق و پایداری پیشرانه جامد دو پایه"; مجله علمی پژوهشی مواد پرنرزی، سال پنجم، شماره ۲، صفحه ۱۱، ۱۳۸۹.
- [13] Trachea, D.; Khimechea, K.; Benelmirb, R.; Dahmanic, A. "DSC Measurement and Prediction of Phase Diagrams for Binary Mixtures of Energetic Materials' Stabilizers." Thermochim. Acta., 2013, 565,8-16.
- [14] Trachea, D.; Khimechea, K.; Benziane, M.; Dahmani, A. "Solid-Liquid Phase Equilibria for Binary Mixtures of Propellant's Stabilizers."; J. Therm. Anal. Calorim., 2013, 112, 215-222.
- [15] Perret, D.; Marchese, S.; Gentili, A.; Curini, R.; Terracciano, A.; Bafile, E.; Romolo, F. "LC-MS-MS Determination of Stabilizers and Explosives Residues in Hand-Swabs."; Chromatographia, 2008, 68,517-524.
- [16] Adly, A.; Soliman, A. A.; Damaty, E.; Awad, W. H. E. "2,6-Diarylmethylene-Thiazolo[3,2-a]Pyrimidine-3,5,7-Triones as Stabilizers for Double-Base Propellant." Propell, explos, pyrot., 1990, 15, 248-249.
- [17] Soliman, A. A. "5,6,7-Trihydro-5,7-Diphenyl-Thiazolo[3,2-b]-s-Triazin-3 (2h)-one as a Stabilizer for the Double Base Propellant."; Propell, explos, pyrot., 1977, 2(5), 100-101.
- [18] Soliman, A. A. W. "2,4,6-Triphenyl-Thiazolo[3,2-a]-s-Triazine as a Stabilizer for Single Base Propellant."; Propell, explos, pyrot., 1985,10(3), 82-83.
- [19] Heard, B. J. "Handbook of Firearms and Ballistics."; Second Edition, Wiley, West Sussex, 2008.
- [20] Allan, R.; Förstner, U.; Salomons, W. "Biological Remediation of Explosive Residue."; Springer Cham Heidelberg, London, 2014.
- [21] Asthana, S.N.; Divekar, C.N.; Khare, R. R.; Shrotri, P. G. "Thermal Behaviour of AP-Based CMDDB Propellants with Stabilizers." Def. Sci. J., 1992, 42(3),201-204.
- [22] Ryder, D.; Knowlton, G. "Development of Reverse Phase HPLC Techniques for Determination of Stabilizer Depletion Rates in High Energy Gas Generator Propellants."; J. Energ. Mater., 1983, 1, 349-365.
- [23] Damse, R.; Sikder, A. "Suitability of Nitrogen Rich Compounds for Gun Propellant Formulations."; J. Hazard. Mater., 2009, 166(2), 967-971.
- [24] Tunnell, R.; Ashcroft, M.; Dale, R.; Tod, D.; Proud, W. G. "Ammonium Perchlorate, Friend or Foe? Part 1: The Influence of This Oxidizer on the Aging Behavior of Propellant Compositions."; Propell, explos, pyrot, 2014, 39(4), 504-510.
- [25] Boddu, V.M.; Abburi, K.; Maloney, S. W.; Damavarapu, R. "Physicochemical Properties of an Insensitive Munitions Compound, N-Methyl-4-Nitroaniline (MNA)"; J. Hazard. Mater., 2008, 155(1), 288-294.
- [26] Soliman, A. A. W.; Damaty, A. "5-Phenyl-Cyclohexane-1, 3-Dione-4-Carboxanilide as Stabilizer for Double Base Propellant."; Propell, explos, pyrot., 1984, 9(4), 137-138.
- [27] Wilker, S.; Heeb, G.; Vogelsanger, B.; Petržilek, J.; Skládal, J. "Triphenylamine-a 'New' Stabilizer for Nitrocellulose Based Propellants-Part I: Chemical Stability Studies."; Propell, explos, pyrot., 2007, 32, 135-148.
- [28] Lussier, L. S.; Bergeron, E.; Gagnon, H. "Study of the Daughter Products of Akardite-II."; Propell, explos, pyrot., 2006, 31(4), 253-262.
- [29] Fryš, O.; Bajerová, P.; Eisner, A.; Ventura, K. "Analyses of New Nontoxic Stabilizers and Other Components in Smokeless Powders." J. Energ. Mater., 2010, 7, 253-267.
- [30] Fryš, O.; Bajerová, P.; Eisner, A.; Skládal, J.; Ventura, K. "Utilization of New Non-toxic Substances as Stabilizers for Nitrocellulose-Based Propellants."; Propell, explos, pyrot., 2011, 36(4), 347-355.
- [31] Zayed, M. A.; Begawy, H.; Hassan, E. S. "Mechanism Study of Stabilization of Double-Base Propellants by Using Zeolite Stabilizers nano- and Micro-Clinoptilolite."; Arabian J. Chem., preprint, 2013.
- [32] Zayed, M. A.; Begawy, H.; Hassan, E. S., "Enhancement of Stabilizing Properties of Double-Base Propellants Using Nano-Scale Inorganic Compounds."; J. Hazard. Mater, 2012, 227, 274- 279.
- [33] Mărmureanu, M. I. "Solid Rocket Motor Internal Ballistics Simulation Using Different Burning Rate Models."; U.P.B. Sci. Bull, 2014, 76, 49-56.
- [34] Yoon, K.-S.; Seol-II, K.; Seung-Kon, R. "The Effect of Stabilizer (DPA, CaCO<sub>3</sub>) Addition on the Shelf Life of the Single Base Propellant."; 2003, 7, 9-19.
- [35] Chang, I.-H.; Cho, K. "Research on the Storage Life of Single Base Propellant by Adding Inorganic Stabilizer CaCO<sub>3</sub>"; J. Korea Inst. Mil. Sci. Technol., 2007, 10(3), 200-207.
- [36] Zhang, Q.; Shreeve, J. N. M. "Ionic Liquid Propellants: Future Fuels for Space Propulsion."; Chem. A Eur. J., 2013, 19, 15446-15451.
- [۳۷] فارغی علمداری، رضا؛ متقی نیا، نرگس؛ ذکری، نگار "سنتز تترا (N-متیل) هگزامتیلن تترا آمین دی سیانامید به عنوان مایع پرنرزی"; مجله علمی-پژوهشی مواد پرنرزی، سال هشتم، شماره ۴، صفحه ۵۵، ۱۳۹۲.
- [38] Schneider, S.; Hawkins, T.; Ahmed, Y.; Rosander, M.; Hudgens, L.; Mills, J. "Green Bipropellants: Hydrogen Rich Ionic Liquids that Are Hypergolic with Hydrogen Peroxide."; Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 5886-5888.
- [39] Kamal, F.; Yann, B.; Rachid, B.; Charles, K. "Application of Ionic Liquids to Space Propulsion."; University of Poitiers, Poitiers, 2010.
- [40] Forton, M. S.; Sims, J. D.; Stevenson, W. H. "An Ionic Liquid-Based Next Generation Double Base Propellant Stabilizer."; In Proc. of the 46<sup>th</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2010, pp. 25-28.
- [41] Hassan, M. A.; Shehata, A. B. "Studies on Some Acrylamido Polymers and Copolymer as Stabilizers for Nitrocellulose."; J. Appl. Polym. Sci., 2002, 85, 2808-2819.

- [42] Zayed,M.; Soliman,A.-W.; Hassan,M. "Evaluation of Malonanilides as New Stabilizers for Double-Base Propellants."; J. Hazard. Mater., 2000, 73, 237-244.
- [43] Zayed,M. A.; Hassan,M. A. "Stability of Non-Isothermally Treated Double-Base Propellants Containing Different Stabilizers in Comparison with Molecular Orbital Calculations."; Propell, explos, pyrot., 2010, 35, 468-476.
- [44] Hassan,M. "Effect of Malonyl Malonanilide Dimers on the Thermal Stability of Nitrocellulose."; J. Hazard. Mater., 2001, 88, 33-49.
- [45] Shehata,A. B.; Hassan,M. A.; Nour,M. A. "Effect of New Poly 2-Acryloyl-N,N'-Bis (4-Nitrophenyl) Propandiamide and Poly 2-Acryloyl-N,N'-Bis (4-Methylphenyl) Propandiamide and their Synergistic Action on the Stability of Nitrocellulose."; J. Hazard. Mater., 2003, 102, 121-136.