

## مروری بر گروهی از مواد منفجره اولیه سبز

علی موسوی آذر<sup>۱\*</sup>، عباس قاسم پور<sup>۲</sup>، عباس زالی<sup>۳</sup>، یونس موسائی اسکویی<sup>۴</sup>، مهران حیاتی<sup>۵</sup>

اصفهان - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\*E-mail: Ali1352\_2000@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۹۱/۲/۱۶، تاریخ پذیرش: ۹۱/۶/۲۶)

### چکیده

آلودگی زیست محیطی ناشی از به کارگیری سرب در صنایع نظامی و اثرات نامطلوب آن بر روی کارکنان تولید کننده مهمات حاوی سرب و همچنین کاربران و مصرف کنندگان مهمات مشکل جدی صنایع نظامی است. ترکیبات منفجره اولیه مانند آزید سرب و استیفینات سرب که جزء اصلی آغازگرها و ترکیب پر مصرف در صنایع نظامی تولید کننده چاشنی، آتشزنه و دتوناتور هستند حاوی سرب بوده و از جمله موادی هستند که در فهرست جایگزین ها قرار دارند. این مقاله مروری است بر مواد منفجره اولیه سبز که با طبیعت سازگار بوده و جایگزین مناسبی برای ترکیبات سربدار در آغازگرها هستند.

واژه‌های کلیدی: مواد منفجره اولیه، ترکیبات حاوی سرب، استیفینات سرب، آزید سرب، شیمی سبز.

### ۱- مقدمه

صنایع نظامی آمریکا بیشترین مصرف را دارد به طوری که به ازای هر ۱۰۰۰ پوند ترکیب منفجره اولیه مصرفی ۷۱۰ پوند آن سرب است. در یک بررسی انجام شده در بین پرسنل FBI که در تمرینات تیراندازی شرکت داشته‌اند، مشخص گردید که سطح سرب موجود در بدنشان ۱۰ برابر بالاتر از مقدار مجاز می‌باشد [۴]. کاربردهای ویژه مواد منفجره اولیه در ادوات و تسلیحات سبک و مهمات با کالیبر متوسط می‌باشد. فلزات سنگین تبخیر شده می‌تواند بر سلامتی کسانی که از این تسلیحات استفاده می‌کنند، اثرات زیان‌باری بر جای بگذارد. امروزه در اکثر کشورها از جمله ایالات متحده و انگلستان حذف سرب

در اوایل سال ۱۹۰۰ میلادی، آزید و استیفینات سرب به عنوان موادهای منفجره اولیه‌ای که کارآمدی و قابلیت جایگزینی با فولینمات جیوه را داشتند، شناسایی و معرفی شدند [۱ و ۲]. استفاده از این دو ترکیب به عنوان جایگزین به منظور حذف اثرات سمی جیوه و بهبود خواص و کارایی مواد منفجره و بالا بردن زمان نگهداری بوده است. بعد از جایگزین شدن این دو ترکیب به جای جیوه، فرمولاسیون‌های چند جزئی مواد اولیه دارای سرب با هدف بهبود کارایی و توسعه برای کاربردهای ویژه مخصوصاً صنایع نظامی توسعه یافته اند [۳].

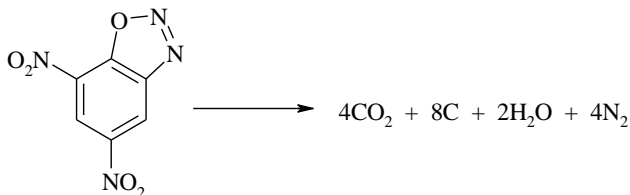
ترکیبات را به سه دسته کلی زیر می‌توان تقسیم نمود:  
 الف) ترکیباتی با ساختار معدنی؛  
 ب) مشتقات ترکیبات آلی فلزی؛  
 ج) ترکیباتی با ساختار آلی؛

## ۲- معرفی ترکیبات منفجره اولیه بدون سرب

ترکیباتی که به عنوان جایگزین ترکیبات سرب دار معرفی شده و قابلیت به کارگیری آن‌ها در مهمات نظامی مشخص شده است به شرح ذیل می‌باشند [۷]:

### ۱-۲- دی آزو دی نیترو فنل ۱

ترکیبات دی‌آزو در صنایع رنگ کاربرد داشته و تعدادی از ترکیبات نیترو خاص نظیر دی‌آزو دی نیترو فنل وجود دارد که به عنوان آغازگر چاشنی و خرج آغازگر در تجهیزات انفجاری به کار می‌رود. دی‌آزودی‌نیترو فنلیا ۲- دی‌آزو-۱- هیدوکسی ۴، ۶ دی نیترو بنزن با فرمول بسته  $C_6H_2N_4O_5$  (شکل ۱) ترکیبی به رنگ زرد مایل به نارنجی است که در حضور نور خورشید به سرعت تیره می‌شود. جرم مولکولی  $210.108 \text{ g/mol}$ ، دانسیته ظاهری آن  $1.63 \text{ g/cm}^3$ ، نقطه ذوب آن  $157^\circ\text{C}$  می‌باشد. در دمای  $180^\circ\text{C}$  تخریب می‌گردد. گرمای احتراق  $3243 \text{ cal/g}$  و گرمای انفجار آن  $820 \text{ cal/g}$  و حجم گاز آزاد شده طی واکنش  $865 \text{ ml/g}$  می‌باشد. این ترکیب به‌عنوان یک جایگزین مناسب به جای ترکیبات سمی مانند ترکیبات سرب دار در صنایع نظامی کاربرد دارد [۱۷-۱۱].



شکل ۱- ساختار دی‌آزو دی نیترو فنل و محصولات حاصل از تجزیه نشان داده شده است.

### ۲-۲- پتاسیم دی نیترو بنزو فوراکسان<sup>۱</sup> (KDNBF)

ماده منفجره DDNP برای مهمات کناره سوز<sup>۲</sup> مناسب نیست، بنابراین برای مواردی که این عامل مهم باشد استفاده از ترکیب منفجره شامل نمک‌های سدیم و پتاسیم دی نیتروبنزوفوراکسان یا "KDNBF" مناسب تر است.

و دیگر فلزات سمی سنگین از فرمولاسیون‌های نظامی و تجاری هدف گذاری شده [۵] و قوانینی تنظیم شده که از جمله آنها می‌توان به قوانین مصوب در آمریکا به شرح ذیل اشاره کرد:

۱- قانون محدودیت استفاده از آزید سرب در تجهیزات دریایی به منظور افزایش سطح ایمنی بیشتر (۱۹۸۹).  
 ۲- تصویب قوانین آمادی به منظور کاهش یا محدود کردن استفاده از مواد خطرناک و زیان‌آور (۱۹۹۳).  
 ۳- وضع قوانین و مقررات سخت و محکم به منظور جلوگیری از استفاده از ترکیبات سرب دار و سایر عناصر سنگین [۶].

جایگزینی مواد منفجره اولیه متداول با انواع غیر سمی و سبز آن یعنی مواد منفجره اولیه که از لحاظ زیست محیطی مشکل نداشته باشند، مستلزم رعایت الزاماتی است؛ از جمله اینکه مواد منفجره اولیه جدید نباید حاوی فلزات سنگین از قبیل سرب، جیوه، کادمیوم و دیگر فلزات سمی باشد؛ همچنین در طی فرآیند سنتز آن‌ها نیز از شیمی سبز استفاده شود یعنی در حین فرآیند ساخت آنها مواد سمی خطرناک تولید یا مصرف نشود. همچنین ترکیبات جایگزین باید کلیه خواص انفجاری و کارایی‌شان در حد مواد جایگزین شده باشد و از لحاظ پایداری و ماندگاری نیز قابل اعتماد باشد.

دو دسته مواد جایگزین معرفی شده اند [۷]:

الف- مواد مناسب جایگزین آزید سرب

ب- مواد مناسب جایگزین استیفات سرب

گزینه های جایگزین باید دارای خواص و کیفیت‌های زیر باشد:

۱- حساسیت مطلوب به شروع انفجار داشته باشد و از طرفی امکان جایجائی و حمل و نقل داشته باشند؛

۲- پایداری شیمیایی برای یک دوره طولانی در حد عمر مهمات داشته باشد؛

۳- پایداری حرارتی آن حداقل  $200^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد باشد؛

۴- عاری از فلزات سمی از قبیل سرب، جیوه، تالیم، باریم و آنتیموان باشد؛

۵- عاری از پرکلرات باشد؛

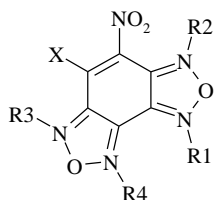
۶- از آنجا که مولکول‌های با ساختار پیچیده مانند ترکیبات چند حلقه‌ای (پلی سیکلیک)، در فرآیند آغازش ضعیف عمل می‌کنند و سرعت شروع انفجار کمی دارند؛ لذا ترکیب جایگزین می‌بایست ساختار مولکولی ساده ای داشته باشد؛

۷- در معرض نور، هوا، رطوبت و گرما، هیدرولیز و تجزیه نشوند و ناپایدار نباشد [۷-۱۰].

هدف این مقاله معرفی مواد اولیه سبز و غیر سمی است که در طی فرآیند ساخت آن‌ها الزامات شیمی سبز رعایت می‌شود. این نوع

1-Diazodinitrophenol (DDNP)  
 2-Potassium Dinitrobenzofuroxan  
 3-Side burner

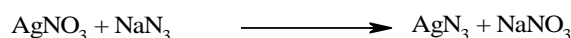
و  $R_2$  (شکل ۳) شامل اکسیژن بوده و یکی از گروه‌های  $R_3$  و  $R_4$  نیز اکسیژن می‌باشد که R گروه آلکیل سه کربنی است. X نیز گروه هیدرولیز شده یا قابل هیدرولیز نظیر OR, F, Br, Cl, OCH<sub>3</sub>, OH می‌باشد. نمک‌های هیدروکسی نیتروبنزن دی فوراکسان به عنوان آغازگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیبات دمای آغازش بالاتر از ۲۰۰ °C دارند و دارای حساسیت کافی برای آغازش هستند از مزایای این ترکیبات علاوه بر غیر سمی بودن قابلیت استفاده در سیستم آغازگر لیزری می‌باشد. زیرا که این مواد در طول موج ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر جذب از خود نشان می‌دهند و با توجه به این خاصیت نور حاصله از لیزر را جذب نموده و موجب آغازش در زنجیره انفجار می‌شوند. نمک هیدروکسی نیتروبنزن دی فوراکسان اغلب شامل فلزات قلیایی و در بعضی موارد نمک‌های آمینی می‌باشد. کاتیون‌های مورد استفاده در این حالت شامل پتاسیم، سدیم، روبیدیم، لیتیم، سزیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم، باریم، و یا مخلوطی از آنها می‌باشد. بجز این فلزات فلزات دیگری نیز با محدودیت خاص مورد استفاده قرار می‌گیرند. که مهمترین آنها کاتیون‌های کبالت، مس، آلومینیوم، آهن، تیتانیوم، آنتیموان، روی، زیرکونیوم و یا مخلوطی از آنها می‌باشد در عمل استفاده از نمک‌های پتاسیم ترجیح داده می‌شود [۲۳-۱۹].



شکل ۳- ساختمان مولکولی ترکیبات نیترو بنزو دی فوراکسانها [۲۳].

### ۲-۳- آزید نقره

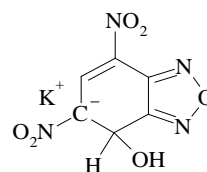
این ترکیب از واکنش سدیم آزیدو نیترات نقره شکل (۴) تولید می‌شود [۲۴].



شکل ۴- سنتز آزید نقره.

تنظیم pH در طی واکنش برای ایجاد رسوبی مناسب و قابل جداسازی مهم است. از محصولات در دسترس تجاری هم می‌توان برای این کار استفاده کرد.

نتایج آزمون های حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک، دمای احتراق، حساسیت به جرقه و DSC این ترکیب در جدول ۲ ارائه شده است:



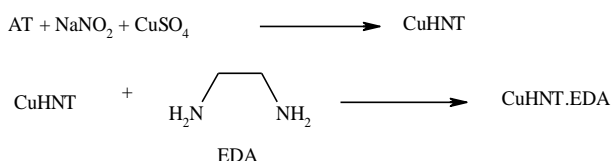
شکل ۲- ساختمان مولکولی ترکیب KDNBF [۲۳].

ترکیب KDNBF (شکل ۲) با گرمای پل سیمی در آتشزنه های الکتریکی به خوبی فعال می شود. از نظر شکل ظاهری دارای کریستال‌های زرد- قرمز با جلای طلایی است. نقطه انفجار ترکیب ۲۱۰°C است و از انفجار آن ۶۰۴ ml/g گاز آزاد می‌شود. حلالیت این ترکیب در ۱۰۰ میلی لیتر آب در دمای اتاق ۰/۲۴۵ g است این ترکیب دارای حساسیت بالا بوده و به شدت منفجر می‌شود. با توجه به حجم گاز آزاد شده از این ترکیب علاوه بر یک آغازگر به عنوان عامل تولید گاز نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به چنین خاصیتی امکان استفاده از این ترکیب در یک فعال کننده وجود دارد. برای ساخت نمک پتاسیم دی نیترو بنزوفوراکسان، مواد حدواسط اهمیت زیادی دارد. این ماده و مشتقات آن در دسته ترکیبات دی نیتروزو قرار نمی‌گیرند ولی می‌توانند به صورت دی اکسیم پر اکسید وجود داشته باشند. مصرف عمده این ترکیب و مشتقات آن در قارچ‌کش‌ها، صنایع رنگ، مواد منفجره می‌باشد. از مشخصه‌های مهم این ترکیب سهولت احتراق، پاسخ سریع و غیرهادی بودن آن است [۱۸].

جدول ۱ - نتایج آزمون های حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک، دمای احتراق، حساسیت به جرقه و DSC ترکیب KDNBF [۱۸].

ردیف	آزمون	مقدار کمی
۱	حساسیت به ضربه (cm)	> ۵۰
۲	حساسیت به اصطکاک (m/s)	> ۳/۷
۳	دمای احتراق (°C)	۱۷۹°C (منفجر می شود)
۴	حساسیت به جرقه الکتریکی	اشتعال و انفجار در ۴۰ mJ (nF) و ۴kV صورت نگرفت
۵	شروع احتراق با DSC	احتراق در نقطه ذوب در ۱۱۸°C اتفاق می افتد.

اگرچه این ترکیب در دمای اشتعال منفجر می‌شود، اما دمای ۱۷۹ °C نشان‌دهنده سهولت شروع به اشتعال آن در مقایسه با دمای شروع (حدود ۲۰۰ °C) سایر آغازگرهاست. راندمان تولید فرایند های معرفی شده برای سنتز این ماده پائین تر از ترکیبات سرب دار است [۷]. از جمله ترکیبات هم‌خانواده فوراکسان‌ها می‌توان به ترکیبات نیترو بنزو دی فوراکسان‌ها اشاره کرد. در این ترکیبات یکی از گروه‌های  $R_1$



شکل ۶- مراحل سنتز کمپلکس اتیلن‌دی‌آمین-مس-۵- نیترو تترازولات [۷].

نتایج آزمونهای حساسیت ترکیب نیترو تترازول نقره در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- نتایج آزمونهای حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک، دمای احتراق، حساسیت به جرقه و DSC ترکیب نیترو تترازول نقره [۷].

ردیف	آزمون	مقدار کمی
۱	حساسیت به ضربه (cm)	آزمون برخورد صفحه و گلوله ۲۲۲/۷ cm
۲	حساسیت به اصطکاک (m/s)	۱/۲
۳	دمای احتراق (°C)	۲۵۹ °C (همراه با انفجار)
۴	حساسیت به جرقه الکتریکی	در ۲/۶ μJ و در ۱/۹ μJ
۵	شروع احتراق با DSC	در نقطه ذوب در ۲۵۴°C

نتایج نشان می‌دهد که این ترکیب مشابه آزید نقره برای جایگزین شدن به جای آزید سرب مناسب می‌باشد. این ترکیب به اندازه کافی حساس به جرقه الکتریکی است ولی باید در حمل و نقل و کار کردن با آن ملاحظات ایمنی در مرحله تولید و بارگیری در دستگاه رعایت شود [۷].

#### ۲-۵- پتاسیم دی‌نیترواستونیتریل

یکی دیگر از گزینه‌های قابل جایگزین شدن، پتاسیم دی‌نیترواستونیتریل<sup>۱</sup> می‌باشد. نقطه ضعف ترکیب، متغییر بودن حساسیت به ضربه آن است (مقدار ۵۰٪ h آن بین ۳۱-۱۶ متغییر می‌باشد). خواص انفجاری این ترکیب مدلسازی شده است. بر طبق گزارش مرجع ۷، مراحل سنتز این ترکیب به صورت شکل ۷ است:

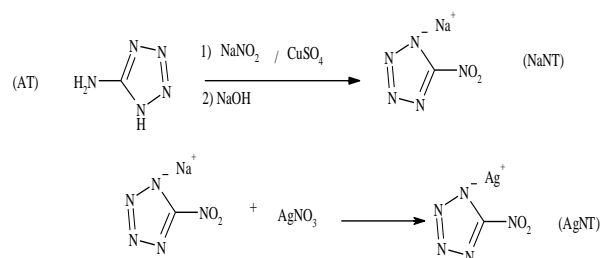
جدول ۲ - نتایج آزمون های حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک، دمای احتراق، حساسیت به جرقه و DSC ترکیب آزید نقره [۲۴].

ردیف	آزمون	مقدار کمی
۱	حساسیت به ضربه (cm)	۴/۴۷
۲	حساسیت به اصطکاک (m/s)	۲/۶
۳	دمای احتراق (°C)	۳۹۰ (منفجر می شود)
۴	حساسیت به جرقه الکتریکی	احتراق در ۰/۲۱ μJ نه در ۰/۱۱۸ μJ (۰/۴۲ pF و ۱۰۰ v) و (۷۵ v و ۴۲ pF)
۵	شروع احتراق با DSC	احتراق در نقطه ذوب در ۳۰۳ °C اتفاق می افتد.

ترکیب آزید نقره به عنوان جایگزین ترکیب عاری از سرب مناسب می‌باشد [۷].

#### ۲-۴- نیترو تترازول نقره

ترکیب نیترو تترازول نقره (شکل ۵) دارای پایداری حرارتی بالا (۳۴۰ °C) می‌باشد و سنتز آن نیز آسان است. تنها اشکال ممکن آن آمادگی و مستعد بودن آن برای خاموش شدن سریع و فوری آن می‌باشد. برای سنتز این ترکیب ابتدا باید مسیری در نظر گرفته شود که منجر به تولید نمک سدیم آن یعنی سدیم ۵- نیترو تترازولات شود که پس از آن، این ترکیب براحتی تبدیل به نمک نقره خواهد شد [۷]. برای این امر از ترکیبی به نام آمینو تترازول (AT) استفاده می‌شود.



شکل ۵- مراحل سنتز نیترو تترازول نقره [۷].

در طی دوره تحقیقات سنتزی، روشی برای جداسازی ماده خطرناک حدواسط معرفی شد و این روش به جای روش حاضر جایگزین شده است. این مسیر شامل جداسازی یک کمپلکس غیر حساس اتیلن‌دی‌آمین-مس-۵- نیترو تترازولات است (شکل ۶).

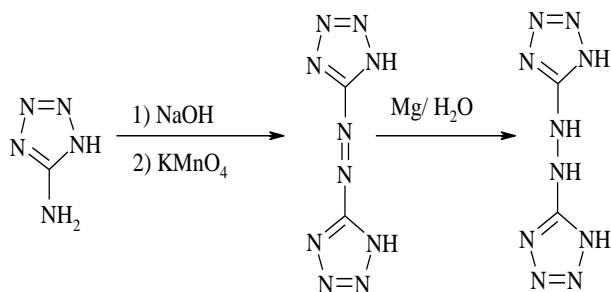
1- Potassium dinitroacetoneitril

جدول ۴- نتایج آزمون‌های حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک، دمای احتراق، حساسیت به جرقه و DSC ترکیب مس اتیلن دی نیتروآمین [۲۹].

ردیف	آزمون	مقدار کمی
۱	حساسیت به ضربه (cm)	> ۴۰
۲	حساسیت به اصطکاک (m/s)	> ۳/۷
۳	دمای احتراق (°C)	۱۹۶ °C
۴	حساسیت به جرقه الکتریکی	در ۴۰ μJ احتراقی صورت نگرفت.
۵	شروع احتراق با DSC	در نقطه ذوب ۱۶۲°C

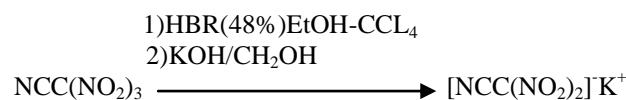
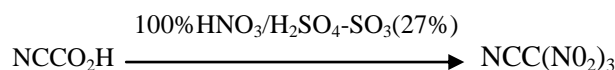
### ۲-۷-۵، ۵- هیدرازودی-HI- تترازول

ترکیب ۵، ۵- هیدرازودی-HI- تترازول بالاترین پایداری حرارتی را در بین ترکیبات ذکر شده دارد و خواص انفجاری آن مدلسازی شده است آن مدلسازی شده است. مقدار فشار  $P_{0.7}$  محاسبه شده که بر مبنای تئوری دانسیته ماکزیمم ( $1/85 \text{ g/cm}^3$ ) است  $41.0 \text{ Kbar}$  می‌باشد و با توجه به محاسبات، ترکیب پیشنهاد شده قدرت کافی برای آغازگری را دارد. این ترکیب را می‌توان به راحتی در دومرحله از ۵- آمینو تترازول سنتز کرد (شکل ۹):



شکل ۹- مراحل سنتز ترکیب ۵، ۵- هیدرازودی-HI- تترازول [۷].

نقطه ضعف فرآیند سنتز ترکیب ۵، ۵- هیدرازودی-HI- تترازول بازده کلی کم آن (حدود ۳۰٪) است. نتایج آزمونهای حساسیت ترکیب ۵، ۵- هیدرازودی-HI- تترازول در جدول ۵ ارائه شده است.

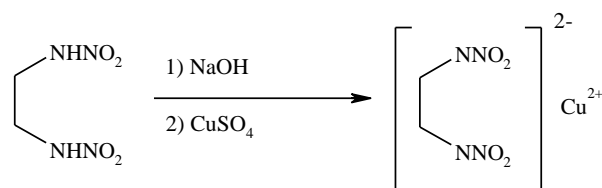


شکل ۷- مراحل سنتز نمک پتاسیم دی نیترواستونیتریل [۷].

نقطه ضعف دوم این ترکیب ضرورت استفاده از حلال  $\text{CCl}_4$  در مراحل سنتز آن است که در پروتکل مونترال به عنوان ماده ممنوعه شناخته شده است. نتایج آزمون‌های حساسیت در مورد این ترکیب در دسترس نیست.

### ۲-۶- مس اتیلن دی نیتروآمین

ترکیب مس اتیلن دی نیتروآمین<sup>۱</sup> اولین بار در سال‌های ۱۹۴۰ گزارش شد ولی کارهای تکمیلی بر روی آن و سنتز ترکیبات بر پایه آن در سال ۱۹۵۰ انجام گرفت [۲۵]. داده‌های در دسترس برای این ترکیب کم می‌باشد. مزایای این ماده سنتز آسان و پایداری حرارتی بالای آن ( $350^\circ \text{C}$ ) می‌باشد. بر طبق گزارشات موجود [۲۶-۲۹] این ترکیب را می‌توان با واکنش اتیلن دی نیتروآمین (بصورت نمک سدیم) با سولفات مس بدست آورد (شکل ۸):



شکل ۸- واکنش تهیه نمک مس اتیلن دی نیتروآمین [۲۵].

نتایج آزمونهای حساسیت مس اتیلن دی نیتروآمین در جدول ۴ ارائه شده است. این ترکیب، رفتاری مشابه و یکسان همانند مواد انفجاری ثانویه از خود نشان می‌دهد. بویژه اینکه نه در دمای احتراق و نه در تست DSC منفجر نمی‌شود. لذا کاربردهای عملیاتی این ترکیب مختصر و محدود شده است [۷].

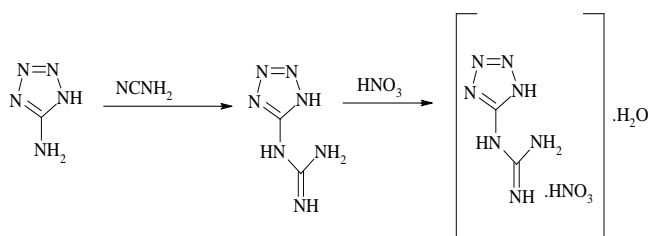
**جدول ۶** - نتایج آزمون‌های حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک، دمای احتراق، حساسیت به جرقه و DSC ترکیب ۵، ۵- هیدرازودی -H1- تترازول [۷].

ردیف	آزمون	مقدار کمی
۱	حساسیت به ضربه (cm)	>۵۰
۲	حساسیت به اصطکاک (m/s)	>۳/۷
۳	دمای احتراق (°C)	۲۱۴°C
۴	حساسیت به جرقه الکتریکی	احتراق در ۰/۴۵ J ولی در مقدار ۰/۰۴۵ J اتفاق نمی‌افتد [۳۰].
۵	شروع احتراق با DSC	

**جدول ۵** - نتایج آزمون‌های حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک، دمای احتراق، حساسیت به جرقه و DSC ترکیب ۵، ۵- هیدرازودی -H1- تترازول [۷].

ردیف	آزمون	مقدار کمی
۱	حساسیت به ضربه (cm)	>۵۰
۲	حساسیت به اصطکاک (m/s)	>۳/۷
۳	دمای احتراق (°C)	۲۱۵°C (انفجار)
۴	حساسیت به جرقه الکتریکی	در ۴۲ μJ و در ۳۲ μJ احتراق صورت نگرفت
۵	شروع احتراق با DSC	شروع ذوب در ۲۱۸°C و اشتغال در ۲۳۸°C رخ می‌دهد

**۲-۹-۵** - (گوانیل آمینو) -H1- تترازولیم نیترات مونو هیدرات ترکیب ۵- (گوانیل آمینو) تترازولیم نیترات<sup>۱</sup> مونوهیدرات (شکل ۱۱) دارای دانسیته پایینی (۱/۵۸ g/cm<sup>3</sup>) می‌باشد ولی بخاطر سادگی سنتز و پایداری حرارتی مناسب بعنوان یک آغازگر آلی سودمند خواهد بود. سنتز این ترکیب در گزارشات [۳۱] بصورت زیر آورده شده است:



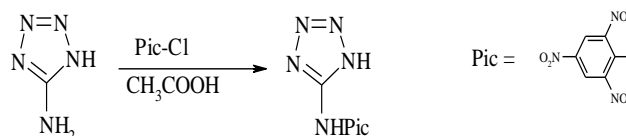
**شکل ۱۱** - مراحل سنتز ترکیب ۵- (گوانیل آمینو) تترازولیم نیترات مونو هیدرات [۳۱].

فرم آزاد این ترکیب به راحتی از ۵- آمینوتترازول و سیان‌امید سنتز می‌شود که در مرحله بعد این ترکیب توسط اسید نیتریک به نمک نیترات آن مبدل می‌گردد. نتایج آزمون‌های حساسیت ترکیب ۵- (گوانیل آمینو) -H1- تترازولیم نیترات مونو هیدرات در جدول ۷ ارائه شده است.

این ترکیب به خاطر خواص و همچنین حساسیت مکانیکی پائین و سنخیت مورد انتظار و پایداری حرارتی مناسب، به عنوان ماده منفجره ثانویه مناسب است. این ترکیب در دمای اشتعال خود (۲۱۵ °C) منفجر می‌شود. این ترکیب می‌تواند جایگزین خوبی برای ترکیب آزید سرب باشد به شرطی که فرآیند تولید آن بهینه شده و راندمان کلی تولید بالا برده شود [۷].

### ۲-۸-۵ - پیکریل آمینو تترازول

سنتز این ماده براحتی انجام می‌گیرد. از واکنش ۵- آمینو (H1) تترازول با پیکریل کلراید در اسید استیک می‌توان به این ماده رسید (شکل ۱۰). مزیتی که این ترکیب دارد دانسیته بالای آن است (۱/۹۱ g/cm<sup>3</sup>).



**شکل ۱۰** - مراحل سنتز ترکیب ۵- پیکریل آمینو تترازول [۷].

نتایج آزمون‌های حساسیت ترکیب ۵، ۵- هیدرازودی -H1- تترازول در جدول ۶ ارائه شده است. چون این ترکیب خصوصیات مواد منفجره ثانویه را دارد و در دمای احتراق منفجر نمی‌شود گزینه جایگزین مناسبی برای آغازگر های بدون سرب نیست [۷].

1- 5-(Govanyl amino)tetrazolium nitrate monohydrate



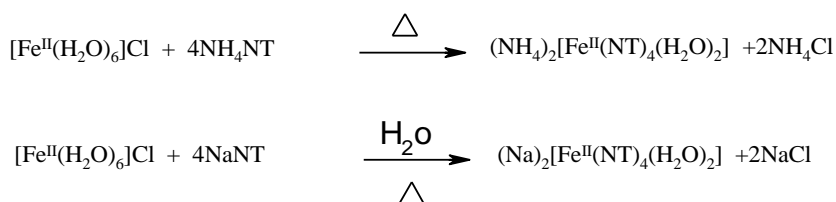
### ۱۳-۲- ترکیبات کوردیناسیونی

ترکیبات کوردیناسیونی که بتوانند خواص مناسب آغازگری را داشته باشند و آنیون آنها با آنیون‌های سازگار با طبیعت، جایگزین شده و همچنین کاتیون‌هایی مانند  $\text{NH}_4^+$  یا  $\text{Na}^+$  استفاده شوند، می‌توانند به عنوان مواد منفجره اولیه استفاده شوند [۳۵].

مواد منفجره نامتعارف که در اینجا معرفی می‌شوند  $\{\text{Cat}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  (CatMNT) در فرایند آبی غیر سمی

سنتز شده‌اند. این ترکیبات از لحاظ اینکه دارای ۴ لیگاند ۵- نیترو تترازلات نسبت به یک فلز مرکزی هستند (Cu(II) و یا Fe(II)) باعث ایجاد اکسیژن بالانس مثبت بالا می‌شوند (حتی بدون پرکلرات) و از همه مهمتر اینکه این ترکیبات تمام خصوصیات مناسب که یک ماده منفجره اولیه (از نوع سبز) را داراست، در خود دارند (جدول ۱).

مراحل کلی سنتز این دسته از ترکیبات بصورت زیر است (شکل ۱۴):



شکل ۱۴- مراحل کلی سنتز ترکیبات کوردیناسیونی [۳۵].

جدول ۸- خواص فیزیکی، حساسیت و کارایی انفجاری مواد منفجره اولیه سبز دار و عاری از سرب [۳۵].

سرعت انفجار , Km/s	دانشیته $\text{g/cm}^3$	جرقه J	اصطکاک g	ضربه cm	اکسیژن بالانس	دمای انفجار DSC °C	مواد منفجره
۷/۷	۲/۲	>۰/۳۶	۲۸۰۰	۱۲	۰/۰۰	۲۲۵	$\text{NH}_4\text{FeNT}$
NA	۲/۲	>۰/۳۶	۲۰	۱۲	۵/۳۹	۲۵۰	$\text{NaFeNT}$
۷/۴	۲/۰	>۰/۳۶	۵۰۰	۱۲	۰/۰۰	۲۶۵	$\text{NH}_4\text{CuNT}$
NA	۲/۱	>۰/۳۶	۴۰	۱۲	۵/۳۲	۲۵۹	$\text{NaCuNT}$
۵/۵	۴/۸	۰/۰۰۴۷	۶	۱۰	۰/۰۰	۳۱۵	LA
۵/۲	۳/۰	۰/۰۰۰۲	۴۰	۱۴	۵/۳۳	۲۸۲	LS

استیفات سرب (J ۰/۰۰۰۲) فوق‌العاده خطرناک هستند زیرا فعالیت طبیعی و معمولی انسان می‌تواند تخلیه بار الکتریکی ایجاد کند که انرژی بالاتر از J ۰/۲۵ است. استیفات سرب در میان تمام مواد منفجره‌های اولیه از لحاظ حساسیت به جرقه، حساسترین می‌باشد [۱۰].

با توجه به این نکات به نظر می‌رسد که این ترکیبات یعنی نمک‌های NaMNT قابلیت جایگزینی را به جای آزید سرب و استیفات سرب دارا می‌باشند. ترکیبات کوردیناسیونی (NaMNT و  $\text{NH}_4\text{MNT}$ ) به دلایل زیر برای جایگزینی آغازگرهای سمی مناسب می‌باشند:

الف- این مواد در شرایط و فرایندهای سازگار با طبیعت و با شیمی سبز سنتز می‌شوند و محصولات جانبی آن آب، NaCl یا  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ،  $\text{NaNO}_3$  و یا  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  می‌باشد.

ب- کنترل حساسیت انفجاری کمک می‌کند که خطرات تصادفی تعدیل شود.

ج- محصولات ناشی از انفجار و تجزیه شدن این ترکیبات عبارت از  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$ ، حدود ۲٪  $\text{NO}_2$  و حدود ۳٪  $\text{CO}$  و فلزات آهن و مس

همانطور که در جدول (۸) نشان داده شده است جایگزینی کاتیون  $\text{NH}_4^+$  با  $\text{Na}^+$  بطور چشمگیری اکسیژن بالانس را افزایش داده (۵/۳۹ □ ۰/۰۰) که این امر کارایی انفجاری را بالا برده و همچنین حساسیت اصطکاک را بهبود داده است. بطوری که در جدول نشان داده شده است ترکیبی که دارای کاتیون سدیم است مقدار حساسیت اصطکاک آن ۲۰ و آنالوگ آمونیوم آن ۲۸۰۰ گرم می‌باشد. تمام مواد منفجره‌های اولیه آورده شده در جدول (۸) دارای پایداری حرارتی عالی ( $>>200^\circ\text{C}$ ) می‌باشد.

نمک‌های  $\{\text{Cat}_2[\text{M}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  حساسیت‌های ضربه‌ای مشابه استیفات سرب را دارند. بطور قابل ملاحظه‌ای سرعت انفجار  $\text{NH}_4\text{MNT}$ ، ۳۰٪ بالاتر از سرعت‌های استیفات و آزید سرب می‌باشد. حتی با اینکه دانشیته آن پایین‌تر است. نمک‌های  $\text{NH}_4\text{MNT}$  حساسیت اصطکاک کمتری داشته و NaMNT و استیفات سرب حساسیت اصطکاک قابل مقایسه‌ای دارند اما آنها سه مرتبه غیر حساس‌تر از آزید سرب می‌باشند. برخلاف غیر حساس بودن  $\{\text{Cat}_2[\text{M}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  نسبت به جرقه، آزید سرب (J ۰/۰۰۴۷) و

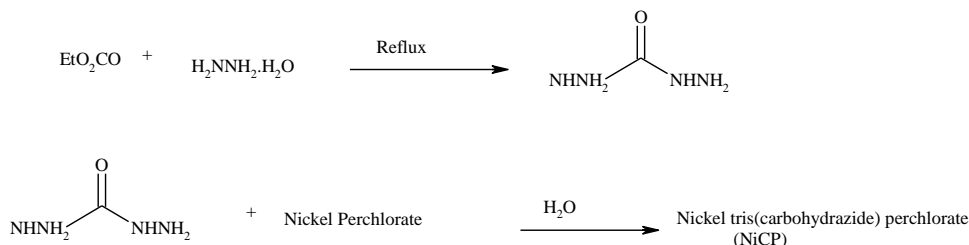


برای جایگزینی ترکیبات دارای فلزات سمی معرفی شده‌اند، می‌توان به کمپلکس‌های کوردیناسیونی کربوهیدرازید<sup>۱</sup> فلزاتی از قبیل کبالت، نیکل و روی اشاره کرد. در زیر واکنش سنتز این دسته از ترکیبات برای نیکل آورده شده است (شکل ۱۵) [۳۵].

می‌باشند که هر دو این فلزات از لحاظ زیست محیطی قابل قبول و بی‌ضرر بوده و نسبت به فلزات سنگین مانند سرب و جیوه بسیار مناسب‌تر هستند [۸].

## ۲-۱۴- کمپلکس‌های کوردیناسیونی کربوهیدرازید

از جمله ترکیبات دیگری که اخیراً بعنوان ماده منفجره اولیه



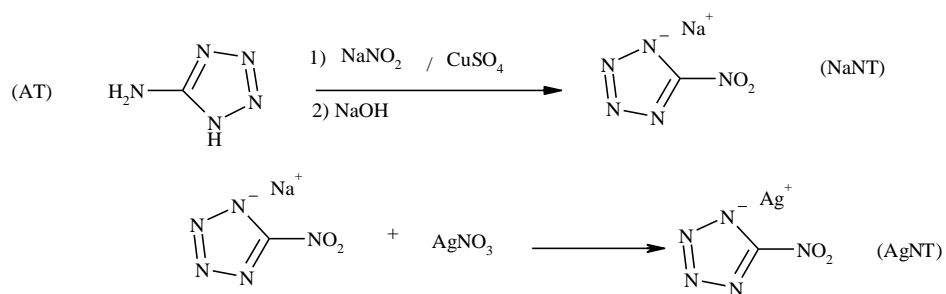
شکل ۱۵- سنتز کمپلکس‌های کوردیناسیونی کربوهیدرازید برای نیکل [۳۵].

به جای استیفات سرب به عنوان ترکیبات سبز مناسب هستند. استفاده از ترکیب KDNBF علیرغم کم بودن راندمان کلی سنتز آن ولی به دلیل مزایای مناسب، در آغازگرهای لیزری مورد توجه هستند. دسته دیگری از ترکیبات آغازگری که می‌توانند جایگزین خوبی برای هم آزید سرب و هم استیفات سرب باشند، ترکیبات کوردیناسیونی (NH<sub>4</sub>MNT و NaMNT) می‌باشند.

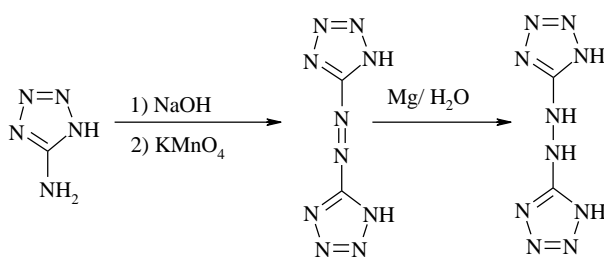
## ۳- نتیجه‌گیری

ویژگی‌های مناسب DDNP در مقایسه با مواد منفجره اولیه سرب دار باعث شده مصرف آن به عنوان جایگزین مورد توجه قرار گیرد. همچنین ترکیبات دیگری مانند آزید نقره و نمک نقره<sup>۵</sup>- نیتروتترازول جایگزین‌های مناسبی به جای آزید سرب بوده و ترکیب ۵،۵-هیدرازو دی (۱H) و نمک پتاسیم ۴-هیدروکسی- ۷،۵ دی نیترو- ۴،۵- دی هیدروبنزوفورازانید یا KDNBF نیز برای جایگزینی

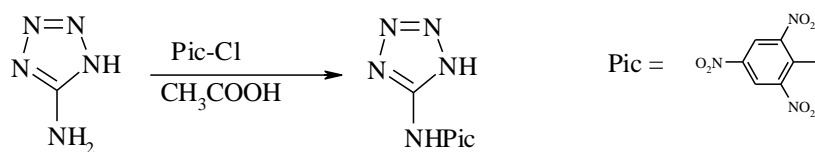
- شکل های متن



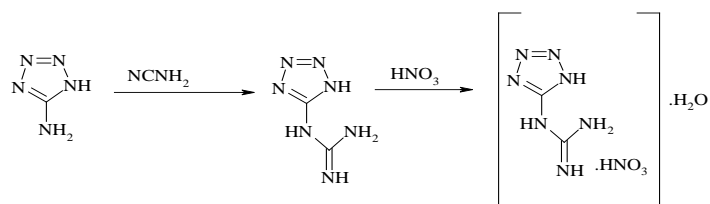
شکل ۵- مراحل سنتز نیترو تترازول نقره [۷].



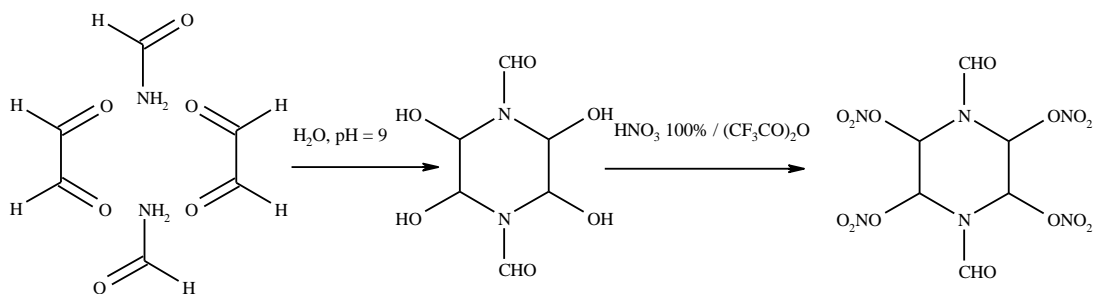
شکل ۹- مراحل سنتز ترکیب ۵، ۵- هیدرازودی -H1- تترازول [۷].



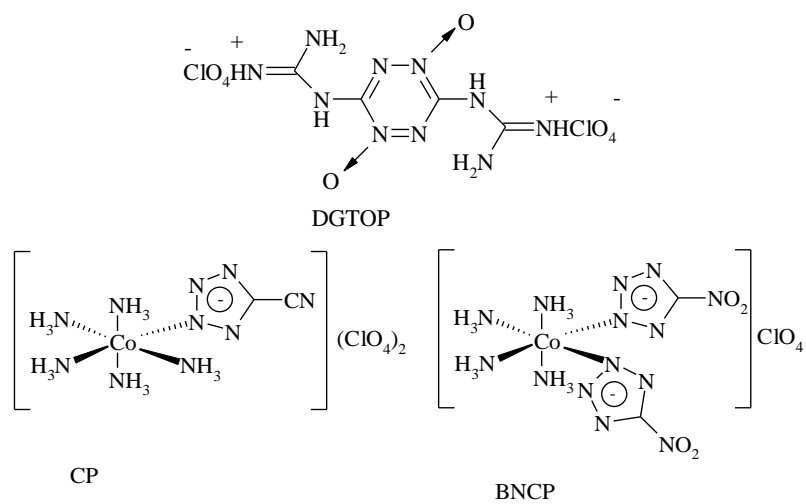
شکل ۱۰- مراحل سنتز ترکیب ۵- پیکریل آمینو تترازول [۷].



شکل ۱۱- مراحل سنتز ترکیب ۵- (گوانیل آمینو) تترازولیم نیترات مونوهیدرات [۳۱].



شکل ۱۲- مراحل سنتز ۴،۱- دی فرمیل ۲،۳،۵،۶- تترا نیتراتو پیمپرازین [۳۲].



شکل ۱۳- کمپلکس های کوردیناسیونی پایدار حرارتی [۳۳].

- [1] Fedoroff, B. T.; Sheffield, O. "Encyclopedia of Explosives and Related Items" (Picatinny Arsenal, Dover, NJ); 1966, Vol 6, F217-F223.
- [2] Fedoroff, B. T.; Sheffield, O. "Encyclopedia of Explosives and Related Items" (Picatinny Arsenal, Dover, NJ); 1966, Vol 5, D1588.
- [3] Giles, J. "Green explosives: collateral damage."; 2004, Nature, 427, 580-581.
- [4] Barsan, M. E.; Miller, A. "Lead Health Hazard Evaluation, HETA Report (Nat. Inst. for Occupational Safety and Health, Cincinnati)."; 1996, No. 91-0346-2572.
- [5] Millar, R. W. "Survey of Potential Lead-Free Initiator Compounds"; U.K. MOD Tech. Rept., October, 1998.
- [6] Bichay, M.; Hirlinger, J. "Lead Azide Replacement Program", NDIA. Fuze Conference April, 2005.
- [7] Millar, R. W. "Lead-Free Initiator Materials for Small Electro-Explosive Devices for Medium Caliber Munitions."; Final Report, 04 June, 2003.
- [8] Huynh; Hiskey, M. H. V.; Meyer M. A.; Wetzler, M. T. J. "Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes."; 2006, 103(14), 5409-5412.
- [9] Huynh; Hiskey, M. H. V.; Meyer M. A.; Wetzler, M. T. J. "Green primary explosives: 5-Nitrotetrazolato-N2-ferrate hierarchies."; 2006, 103(27), 10322-10327.
- [10] Davis, T. L. "The Chemistry of Powder and Explosives."; 1943, Angriff Press, Hollywood CA.
- [11] John, Jr. "Non-toxic primer mix."; US Patent 6478903 B1,2002.
- [12] Jung, S. M. J. "Non-toxic primer powder composition for small caliber ammunition."; US Patent 2005/0224147 A1, 2005.
- [13] Erickson, J. A. "Lead-free, heavy-metal-free rim-fire priming composition dedicated for Ralph B. Lynn."; US Patent 5993577, 1999.
- [14] Filho, L. M. "Non-toxic composition for priming mixture for small caliber arms ammunition."; US Patent 6786986, 2004.
- [15] Erickson, J. A. "Non-toxic primer."; US Patent 5547528, 1996.
- [16] Erickson, J. A. "Non-toxic rim-fire primer."; US Patent 5610367, 1997.
- [17] Erickson, J. A. "Non-toxic, heavy-metal-free shotshell primer mix."; US Patent 6544363, B12003.
- [18] حاج اسماعیلی، حسین " نهیه و ساخت پتاسیم دی نیترو بنزو فورکسان (KDNBF).", دومین همایش سراسری مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشرفته، بهمن ۱۳۷۹.
- [19] Spear, R. J.; Elischer, P. P. "Studies of Stab Initiation. Sensitisation of Lead Azide by Energetic Sensitisers."; J. Chem. 1982, 35, 1-13.
- [20] Mallory, F. B.; Varimbi, S. "Furazan Oxides. III. An Unusual Type of Aromatic Substitution Reaction."; J. Org. Chem. 1963, 28, 1656.
- [21] Read, R. W.; Spear, R. J.; Norris, W. P. "Synthesis of 4,6-dinitrobenzofurazan, a new electron-deficient aromatic."; J. Chem. 1983, 36, 1227-37.
- [22] Agrawal, J. P.; Mehilal, R. B.; Salunke, P. D. "Some Transition Metal Salts of 4,6-Dinitrobenzofuroxan: Synthesis, Characterization and Evaluation of their Properties."; Propell. Explos. Pyrotech., 2003, 28, 77.
- [23] Fronabarger, J. W.; Sitzmann, M. E. "Nitrobenzodifuroxan compounds, including their salts, and methods thereof."; US Patent 7145016 B1, 2006.
- [24] Urbanski, T. "Chemistry and Technology of Explosives."; Pergamon Press (reprinted 1983), 1967, vol. 3, part 2, p182.
- [25] Bachmann, W. E.; Horton, W. J.; Jenner, E. L.; MacNaughton, N.W. "The Nitration of Derivatives of Ethylenediamine."; J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 3132.
- [26] Kohler, J.; Meyer, R. "Explosives"; VCH Publishers, 1993, 4th Edit., p. 313.
- [27] Gray, P. "Physics And Chemistry Of The Inorganic Azides."; Chem. Rev. 1959, 59, 515.
- [28] Herz, E. V. "C-nitrotetrazole compounds."; US Patent 2066954, 1937.
- [29] Spear, R. J. Elischer, P. P. "Studies of stab initiation. Sensitization of lead azide by energetic sensitizers."; J. Chem. 1982, 35, 1-13.
- [30] Agrawal, J. P.; Bapat, V. K.; Surve, R. N. "Synthesis Characterization and evaluation of explosive properties of 5-picrylamino-1,2,3,4-tetrazole."; 2nd High Energy Materials Conference and Exhibits, IIT, Madras, 8-10 December, 1998, 403.
- [31] Stolle, R. "Zur Kenntnis des Amino-5-tetrazoles."; Chem. Ber. 1929, 62, 1118-1126.
- [32] Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M. "1,4-Diformyl-2,3,5,6-Tetranitratopiperazine: A New Primary Explosive Based on Glyoxal."; Propell. Explos. Pyrotech., 2003, 28, 1.
- [33] Chavez, D. E. Hiskey, M. A.; Naud, D. L.; "Tetrazine Explosives."; 2004, Propell. Explos. Pyrotech., 29, 209-215.
- [34] Dixon, G. P. Martin, J. A.; Thompson, D.; "Lead-free percussion primer mixes based on metastable interstitial composite (MIC) technology."; US Patent 5717159, 1998.
- [35] Talawar, M.B. "Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbonylhydrazide."; J. Hazard. Mater. 2004, 113, 57-65.