

تولید و ارزیابی نیتروسولولز با حساسیت پائین با روش استیلاسیون

چکیده

نیتروسولولز با حساسیت پائین نیتروسولولزی است که نسبت به شرایط دمایی، محیطی و نگهداری به راحتی تجزیه و تخریب نشده و حساسیت پائین تری نسبت به این عوامل دارد. با توجه به این که نیتروسولولز دارای عوامل ناپایدار نیترو می‌باشد و در شرایط محیطی و انبارداری به راحتی از سلولز جدا می‌شود و باعث تشکیل گازهای نیتروژنی می‌شود در نتیجه پایدار نمودن آن در این شرایط هم در بحث نظامی و هم در بحث تجاری بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در این تحقیق برای سنتز و تولید نیتروسولولز با حساسیت پائین از روش استیلاسیون استفاده گردید. ابتدا نیاز به نیتروسولولزهایی با درصد ازت‌های مختلف (۹/۵۰، ۱۱/۵۰، ۱۲/۴۰ و ۱۲/۸۰) بود. با استفاده از متغیرهای تأثیرگذار در مقدار ازت از قبیل درصد اسید مخلوط، زمان نیتراسیون ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۰، نسبت اسید به آلفا سلولز (۶۰ و ۷۵) نیتروسولولزهای مورد نظر تولید شد. سپس با استفاده از شرایط ثابت مختلف واکنش استیلاسیون از قبیل مقدار، انیدرید استیک (۲۴۰ درصد) زمان واکنش (۳ ساعت)، دمای واکنش (۴۰ درجه سانتی‌گراد) و شرایط متغیر از قبیل استفاده یا عدم استفاده از تولوئن به عنوان یک نوع رقیق کننده بی اثر و درصد کاتالیزور پرکلریک اسید (۰/۳ و ۰/۴٪) سلولز نیترات- استات (CNA) تولید شد. نتایج نشان داد که در اثر عدم استفاده از حلال بی اثر بجای محصول فیبری شکل محصولی ژله مانند تشکیل می‌شود که غیر قابل خشک کردن است. همچنین با درصد کاتالیزور ۰/۳٪ می‌توان به الیاف سفید رنگ سلولز نیترات- استات دست یافت و در اثر افزایش مقدار کاتالیزور محصول سیاه رنگ بدست می‌آید. طیف‌سنجی‌های IR نشان داد که وقتی نیتروسولولز به سلولز نیترات- استات تبدیل می‌شود در واکنش استیلاسیون، گروه‌های استیل جایگزین گروه‌های هیدروکسیل آزاد اشغال نشده نیتروسولولز می‌شوند و با تبدیل نیتروسولولز به CNA، پیک باقی‌مانده گروه هیدروکسیل (OH)، با افزایش درصد ازت کاهش می‌یابد. به گونه‌ای که در نیتروسولولزهای با درصد ازت بالاتر از ۱۲/۸۰٪ کاملاً حذف می‌شود. همچنین مشخص شد که با استیلاسیون نیتروسولولز حلالیت، مقاومت حرارتی، پایداری در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد (آزاد شدن گازهای اکسید نیتروژن در شرایط انبارداری) افزایش یافته و سرعت سوزش و کالری محصول کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت که با استیله کردن نیتروسولولز حساسیت آن کاهش یافته و پایداری آن در برابر دما و شرایط محیطی افزایش پیدا می‌کند.

واژگان کلیدی: پلیمر انرژتیک، نیتروسولولز، درصد ازت، سلولز نیترات- استات، آلفا سلولز، کالری، پایداری.

علی خلیلی گشت رودخانی*
علی عبدالخانی**
سحاب حجازی^۳

^۱ دانش آموخته دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

abdolkhani@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۰۵

مقدمه

علی رغم مزایایی که نیتروسولوز دارد، کاربرد آن به عنوان پیشرانه معایبی هم دارد. برای مثال پایداری ابعادی این ماده با دما تغییر می‌کند به گونه‌ای که حتی در شرایط نگهداری و ایستا نمی‌تواند خصوصیات مطلوب را حفظ کند. علاوه بر این در تولید پیشرانه‌های با محتوای جامد بیشتر از ۶۰ درصد وزنی، ویژگی‌های پیوندی و مکانیکی قابل قبولی ندارد. برخی از این کاستی‌ها از طریق افزودن عوامل پیوند دهنده عرضی از قبیل دی و تری اتیلن گلایکول در فرمولاسیون‌های با پایه نیتروسولوز، مرتفع می‌شود. در نتیجه افزودن پیوند دهنده‌ها، سختی، پایداری ابعادی و قدرت پیوند افزایش می‌یابد. اگرچه استفاده از پیوند دهنده‌های عرضی موجب بهبود موارد مذکور می‌گردد اما خود باعث بروز مشکلاتی می‌شوند. پیوند دهنده‌های عرضی، پیوندهای جدیدی تشکیل می‌دهند و از این طریق، گاهاً هویت پیوند دهنده و پیوند دست خوش تغییر می‌شود [۳].

Bouchard (۱۹۴۶) روشی برای تثبیت نیتروسولوز با درصد ازت پایین‌تر از ۱۲/۵٪ ارائه نمود که در صنایع رنگ و لاک کاربرد دارد. با گرم کردن نیتروسولوز در محلولی شامل یک نمک محلول از اسید هیدروکلریک و در حضور یک عامل اکساینده نتایج غیر منتظره‌ای در پایداری (خارج ساختن اسید مازاد لابلای الیاف)، کاهش ویسکوزیته، رنگ‌بری و فیلتراسیون نیتروسولوز حاصل می‌شود. پایداری نیتروسولوز در دمای بالای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و در فشار اتمسفری در یک محلول آبی شامل کلرید سدیم یا کلرید منیزیم در حضور یک عامل اکساینده انجام می‌شود [۴].

مطالعاتی روی پایداری گرمایی نیتروسولوز انجام شده است و مشخص شده است که پایداری گرمایی نیتروسولوز بستگی به اولین پیک گرمایی دارد که در اثر اکسیداسیون نیتروسولوز مجاور اکسیژن هوا ایجاد می‌شوند بستگی دارد [۵].

Robertson (۱۹۳۶) دریافت که هرگاه نیتروسولوز حاصله را ابتدا در آب جوشان غوطه‌ور شود و سپس با محلول قلیایی شستشو داده شود پایداری آن بهبود پیدا می‌کند. غوطه‌وری نیتروسولوز در آب جوشان باعث تخریب استرهای سولفات در نیتروسولوز شده و باعث پایداری آن

سلولز استات- نیترات^۱ از پلیمرهایی است که در تهیه پیشرانه‌های جدید با حساسیت کم کاربرد پیدا نموده است. نام دیگر پلیمر انرژی‌زای سلولز استات- نیترات، نیتروسولوز غیرحساس^۲ شده می‌باشد. همچنین به آن نیتروسولوز استیله شده^۴ گفته می‌شود. این پلیمر انرژی-زای را می‌توان از طریق استیلاسیون نیترات سلولز یا نیتراسیون استات سلولز سنتز نمود [۱].

نیتروسولوز در تولید پیشرانه‌ها با ویژگی‌های مکانیکی مناسب و در محدوده وسیعی از دما کاربرد دارد. ویژگی دیگری که نیتروسولوز را برای استفاده در فرمولاسیون پیشرانه‌ها جذاب می‌کند، مقدار محتوای اکسیژن زیاد آن است. همان‌طور که ذکر شد این ماده در تهیه و تولید انواع پیشرانه‌های یکپایه، دوپایه، سه پایه به عنوان ماده احتراقی و همچنین به عنوان پیوند دهنده‌ها (بایندر، اتصال دهنده نیتروگلیسرین با سایر ترکیبات منجمله نیتروگوانیدین، پایدار کننده‌ها و نرم کننده‌ها) با انرژی زیاد استفاده می‌شود. سلولز استات- نیترات به دلیل قطبی بودن، دارای نیروهای بین مولکولی قوی می‌باشد و لذا یک نگهدارنده پلیمری ایده‌آل است که امکان تهیه فیلم‌های شفاف‌تر و با کیفیت بهتر از نیتروسولوز را هم فراهم می‌نماید. این پلیمر به علت داشتن روزه‌های ریزتر و کوچکتر از میکرون، در ساختار پلیمری بعنوان جایگزین استات سلولز در تهیه غشاءهای تصفیه آب و محلول‌های زیستی به کار می‌رود. ضمناً پلیمری رنگ پذیر است و برای تهیه مرکب چاپ و لاک‌ها یک پلیمر مناسب می‌باشد [۲].

سلولز استات- نیترات در حال حاضر یکی از بهترین نگهدارنده‌های پلیمری انرژی‌تیک غیرحساس محسوب می‌شود. ابتدا ژاپنی‌ها (اولین بکار برنده پلیمر سلولز استات- نیترات در پیشرانه‌های با حساسیت کم) و بدنبال آن آمریکایی‌ها با ارائه پلاستی‌سایزرهای جدید در پروژه مشترکی با آنها از این پلیمر در ساخت انواع جدید پیشرانه‌های با حساسیت کم بهره برداری نمودند [۲].

¹ Cellulose Acetate Nitrate

² Low Vulnerable Ammunition

³ Insensitive Nitrocellulose

⁴ Acetylated Nitrocellulose

نتایج Atsuki توسط شیمی‌دان‌های ژاپنی در ۱۹۳۹ تأیید شد. در سال ۱۹۳۸ در یک پتنت آلمانی نیتروسولوز حاوی ۱۲ درصد نیتروژن با انیدرید استیک در حضور سولفوریک اسید استیله می‌شود. محصول آنالیز شده ۱/۴٪ نیتروژن، ۵۰/۲۸ استیک اسید و ۳/۳۴٪ سولفوریک اسید دارد. در تمام این تحقیقات نشان داده شده که گروه‌های نیترات زیادی در سلولز نیترات در طول استیله کردن هیدرولیز می‌شوند [۶].

Theumann و Koetschet در سال ۱۹۱۸ در مقاله‌ای با عنوان استرهای نیترو استیک سلولز، تشکیل استر نیترواستیک سلولز با اثر توام اسید استیک بدون آب و یک تا ۲۰٪ انیدرید استیک به همراه اسید نیتریک روی سلولز را بررسی کرده اند. پس از آن محصول حل شده توسط انیدرید استیک اضافی استیله شد. سپس محصول کمی صابونی شده و رسوب داده شود. این محصول تشکیل محلول‌هایی با ویسکوزیته بالا می‌دهد [۷].

Danilov در سال ۱۹۵۰ در مطالعه روی استرهای مخلوط سلولز نیترات- استات واکنش نیتروسولوز با استیک اسید و سولفوریک اسید با نسبت ۵ به ۱ را انجام داد. با توجه به اینکه حضور سولفوریک اسید در مخلوط استیله کننده ظاهراً باعث دینتراسیون نیتروسولوز می‌شود دیگر دانشمندان منجمله Oddo در سال ۱۹۱۹ استیله کردن نیتروسولوز را با استیک انیدرید در حال جوش به تنهایی انجام داد. روش دیگر استیله کردن در سال ۱۹۴۰ در یک پتنت فرانسوی گزارش شده است که تولید مخلوط استری سلولز نیترات - استات را به وسیله واکنش نیتروسولوز با استیک اسید یا استیک انیدرید در حضور لیتیم استات به جای سولفوریک اسید پیشنهاد می‌کند [۸].

Thelma Manning و همکاران در سال ۲۰۱۴ در مقاله‌ای تحت عنوان توسعه و طبقه‌بندی فرمولاسیون پیشرانه‌های مبتنی بر سلولز استات - نیترات برای بهبود خواص مهمات‌های غیر حساس، سلولز استات - نیترات را به عنوان بایندر پر انرژی غیر حساس، برای بهبود خواص مهمات‌های غیر حساس (IM) پیشرانه‌های تفنگی، بجای سوخت حساس M1 در خرج پرتاب توپ ۱۰۵ میلی‌متری بکار بردند و به این نتیجه رسیدند که سلولز استات - نیترات علاوه بر دارا بودن گروه‌های نیترو پر انرژی در

می‌شود. وی بعدها متوجه شد که اگر از آب جوشان تحت فشار 15 پوند بر مربع و دمای ۱۱۶ درجه سانتی‌گراد برای غوطه وری استفاده شود نتایج بهتری حاصل می‌گردد [۳].

Tanaka هم چنین در سال ۲۰۰۳ اختراع دیگری به نام روشی برای تولید پیرو کسلیلین استیله ارائه کرد که در این اختراع به روش ایمن و کم هزینه، تولید پیروکسلیلین استیله اشاره شده است. زیرا از نیتروسولوز مرطوب شده با آب و ارزان بجای نیتروسولوز مرطوب شده با الکل و گران استفاده شده است. پس از استفاده از دو روش برای آب-زدائی از نیتروسولوز مرطوب در حضور یک ترکیب غیر حلال غیر الکلی واکنش استیلاسیون روی نیتروسولوز آگیری شده صورت گرفته و پیروکسلیلین استیله شده تولید شد. در روش اول نیتروسولوز مرطوب شده با آب در یک محیط پخش کننده بی اثر (ماده آلی مایع) که یک غیر حلال غیر الکلی برای نیتروسولوز می‌باشد پخش شده و سپس با عمل تقطیر آب‌زدائی می‌شود. در روش دوم آب‌زدائی، به پیروکسلیلین مرطوب با آب یک عامل جایگزین شونده غیر حلال غیر الکلی اضافه و پیروکسلیلین توسط عمل صاف کردن آب‌زدائی می‌شود. با هر یک از این دو روش می‌توان پیروکسلیلین مرطوب را با ایمنی کامل آب‌زدائی کرد [۵].

همچنین تحقیقی در مورد لینتری که به روشی خاصی (استخراج با کلرو متان، استخراج با متیل الکل، چربی زدایی با هیدروکسید سدیم، پخت با آب DM^۱ و شستشو با آب DM) تصفیه شده بود انجام شد و نتایج نشان داد نیتروسولوز تولید شده از این لینتر در شرایط یکسان درصد ازت بالاتری نسبت به نیتروسولوز حاصل از لینتر معمولی دارد. همچنین این نوع نیتروسولوز خاص پایدارتر است. در این تحقیق از روش DSC^۲ و EA^۳ برای اندازه‌گیری دمای تجزیه و پایداری نیتروسولوز استفاده کردند.

Hiteski در سال ۱۹۳۹ توضیح داد که مقدار زیاد سولفوریک اسید در مخلوط استیله کننده باعث دینتراسیون بیشتر و بیشتر شدن استیلاسیون می‌شود.

^۱Demineral Water

^۲Differential Scanning Calorimetry

^۳Elemental Analysis

- نسبت اسید مخلوط به آلفا سلولز: ۶۰ و ۷۵
 - زمان نیتراسیون: ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ دقیقه
- از نیتروسولوزهای بدست آمده درصد ازت با استاندارد ASTM D4795-94 روش کج‌دال بدست آمد. مقدار نیتروژن و با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده و نتیجه به صورت درصد وزنی نمونه گزارش شد:

$$\text{درصد نیتروژن} = \frac{1/40 \times [N_1 \times V_1 - (V \pm C)N_2]}{W}$$

$$C = \frac{N_1 \times V_3}{N_2} - V_2$$

که:

- N1: نرمالیت اسید
- N2: نرمالیت سود
- V: حجم سود مصرفی جهت نمونه
- V1: حجم اسید جهت نمونه
- V2: حجم سود مصرفی جهت شاهد
- V3: حجم اسید برداشته شده جهت شاهد
- W: وزن نمونه

سپس با استفاده از نیتروسولوزهای تولید شده با انجام واکنش استیلاسیون سلولز نیترات- استات ساخته شد. استفاده یا عدم استفاده از حلال بی اثر تولوئن و درصد کاتالیزور پرکلریک اسید به عنوان متغیرهای مورد مطالعه قرار گرفت.

سلولز نیترات- استات تهیه شده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز مورد آنالیز قرار گرفتند. سرعت سوختن با استاندارد IDS-1557 و کالری آزاد شده با استاندارد IDS-1557 اندازه‌گیری شد. همچنین دو پارامتر مهم در بحث حساسیت مقاومت حرارتی و پایداری بود که مقاومت حرارتی با استاندارد IDS-1557 و با استفاده از دستگاه DT400 با نرخ حرارت دهی ۵ درجه سانتی گراد و همچنین پایداری با استفاده از روش آبل در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد با استفاده از کاغذ یدوکالیم اندازه‌گیری شد.

نیتروسولوز دارای عامل‌های استیل نیز می‌باشد که حساسیت پلیمر به گرما و شوک را کاهش داده و در نتیجه خواص IM نسبت به پیشران‌های حاوی نیتروسولوز بهبود پیدا می‌کند.

با توجه به این‌که نیتروسولوز دارای عوامل ناپایدار نیترو می‌باشد و در شرایط محیطی و انبارداری از سلولز جدا می‌شود و باعث تشکیل گازهای نیتروژنی می‌شود در نتیجه پایدار نمودن آن در این شرایط هم در بحث نظامی و هم در بحث تجاری بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در نتیجه در این تحقیق برای جهت کاهش حساسیت نیتروسولوز از روش استیلاسیون استفاده گردید.

مواد و روش‌ها

مواد

مواد مورد نیاز برای تولید نیتروسولوز و سلولز- نیترات استات عبارتند از: لینتر پنبه، سود سوزآور، هیپوکلریت سدیم، اسید سولفوریک، بی‌سولفیت سدیم، اسید نیتریک، آب مقطر، انیدرید استیک، تولوئن، اسید پرکلریک.

روش‌ها

در این تحقیق لینتر پنبه وارداتی ترکمنستان موجود در شرکت لینترپاک به عنوان ماده اولیه استفاده شد. با روش مرسوم سودا در دو مرحله به طوری که مرحله اول با سود ۱۲ درصد در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد، فشار ۵ بار در مدت زمان ۴ ساعت جهت حذف ناخالصی‌های شیمیایی و فیزیکی و در مرحله دوم با همان شرایط زمانی، دمایی، فشاری و با مقدار ۳ درصد سود جهت کاهش ویسکوزیته پخت شد و سپس با توالی رنگبری شستشو، تورم‌سازی با سود، سفیدسازی با هیپوکلریت سدیم، حذف خاکستر با اسید سولفوریک و حذف کلر با بی‌سولفیت سدیم و در نهایت شستشو با آب به آلفا سلولز با درصد خلوص ۹۸/۵ درصد تبدیل شد. در این تحقیق جهت تولید CNA نیاز به نیتروسولوزهایی با درصد ازت مشخص بود. در نتیجه شرایط مهم تأثیرگذار در مقدار ازت که به صورت زیر می‌باشد بررسی گردید:

- ترکیب درصد اجزای اسید مخلوط: درصد

$$R=100 - X - Y$$

نتایج و بحث

نتایج اولیه تأثیر پارامترهای مختلف نیتراسیون بر درصد ازت نیتروسولولز در جدول ۱ نشان داده شده است. بر این اساس، پارامترهای تولید نیتروسولولز با درصد ازت ۹/۵، ۱۱/۵، ۱۲/۴۵ و ۱۲/۸۰ به عنوان پارامترهای بهینه انتخاب گردید.

نمونه‌های بدست آمده در مرحله قبل با استفاده از روش جایگزینی با تولوئن و سورفکتانت آبگیری شده به طوری که درصد رطوبت نمونه‌ها به ۰/۵ درصد رسید. طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱ ارتعاش مربوط به گروه‌های نیترو در عددهای موجی (cm^{-1}) ۱۶۰۰، ۱۲۸۰ و ۸۴۰ به خوبی دیده می‌شود که نشان دهنده استخلاف-های مربوط به ساختار نیتروسولولز است. همچنین با افزایش درصد استخلاف شدت مربوط به گروه‌های هیدروکسیل ($3400 - 3600$) در سلولز کاهش یافته است که نشان دهنده موفق بودن واکنش استخلاف سلولز بوده است.

همچنین برای اندازه‌گیری استخلاف‌های سلولز استات- نیترات و سلولز نیترات - استات از تکنیک IR (اسپکتروسکوپی مادون قرمز) استفاده می‌شود. نمونه سلولز استات- نیترات را به دقت خشک کرده و در حلال تتراهیدروفوران حل نموده تا محلولی با غلظت ۰/۵٪ به دست آید. محلول درون سلول‌های کالیبره شده دستگاه قرار می‌گیرد. ارتفاع پیک‌ها در باندهای جذبی ۶/۱ میکرون و ۵/۷ میکرون اندازه گرفته می‌شود. با مقایسه نتایج به دست آمده با نتایج مربوط به نیتروسولولز و استات سلولز، غلظت‌ها محاسبه می‌شود. غلظت‌ها به صورت درصد NO_2 و CH_3CO به دست آمده و می‌توانند با استفاده از معادله رابطه شماره ۳-۱۹ و ۳-۲۰ به صورت درجه استخلاف بیان شوند [۱۰].

$$DS (\text{NO}_2) = \frac{46 X}{159 R}$$

$$DS (\text{CH}_3\text{CO}) = \frac{43 Y}{159 R}$$

که:

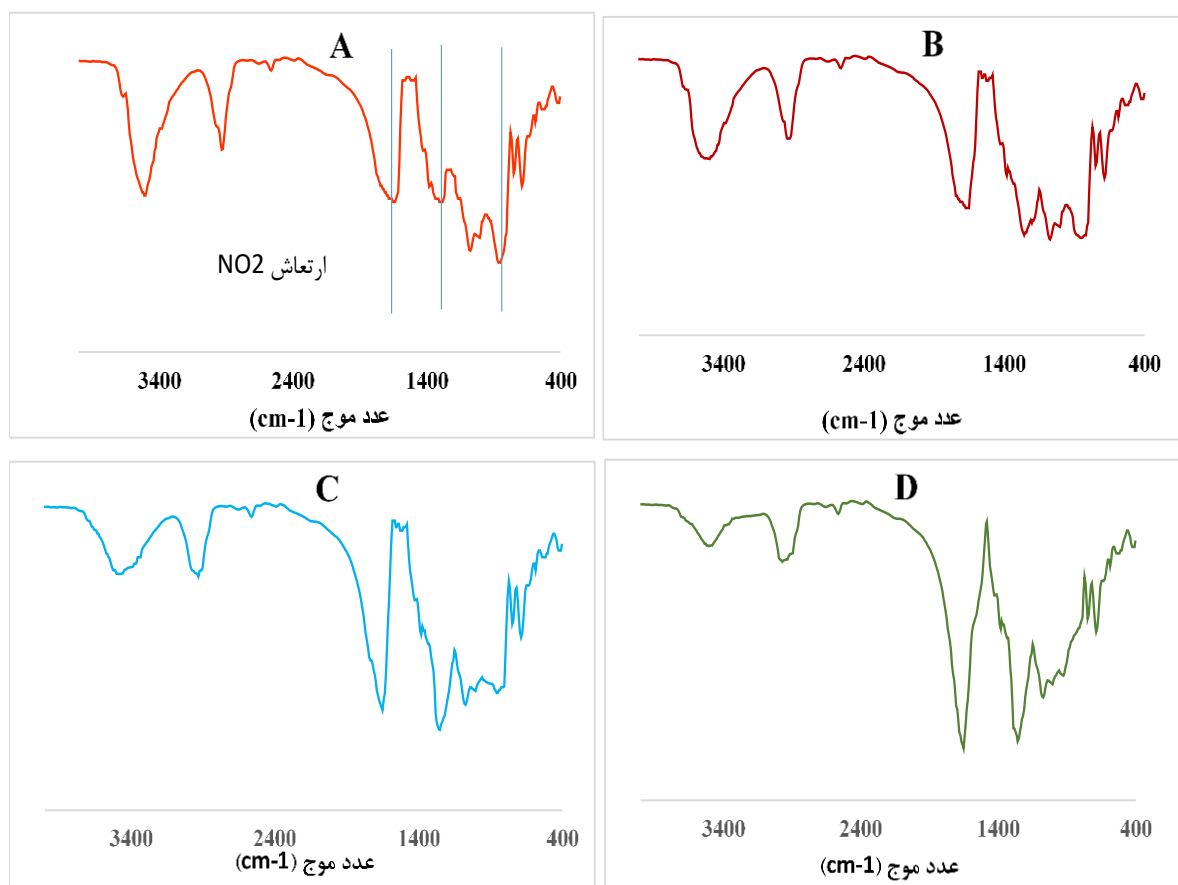
X: درصد وزنی گروه نیترو در نمونه

Y: درصد وزنی گروه‌های استیل در نمونه

جدول ۱- تأثیر متغیرهای مهم نیتراسیون بر درصد ازت نیتروسولولز

| کد | ترکیب | درصد | نسبت اسید به سلولز | زمان نیتراسیون | درصد ازت | |
|-------------------------|-------------------------|-------|--------------------|----------------|----------|-------|
| الف | HNO_3 | ۲۳/۱۱ | ۶۰ | ۳۵ | ۱۲/۸۷ | |
| | | | | ۴۵ | ۱۲/۸۵ | |
| | | | | ۵۵ | ۱۲/۹۲ | |
| | H_2SO_4 | ۵۹/۸۰ | | ۶۰ | ۱۳/۰۱ | |
| | | | | ۳۵ | ۱۳/۴۰ | |
| | | | | ۴۵ | ۱۳/۴۴ | |
| ب | H_2O | ۱۷/۰۹ | ۷۵ | ۵۵ | ۱۳/۵۸ | |
| | | | | ۶۰ | ۱۳/۶۵ | |
| | | | | ۳۵ | ۱۲/۴۳ | |
| | HNO_3 | | ۲۳/۰۲ | ۶۰ | ۴۵ | ۱۲/۵۰ |
| | | | | | ۵۵ | ۱۲/۵۶ |
| | | | | | ۶۰ | ۱۲/۸۵ |
| H_2SO_4 | ۵۹/۸۰ | ۷۵ | ۳۵ | | ۱۳/۱۲ | |
| | | | ۴۵ | | ۱۳/۳۰ | |
| | | | ۱۷/۱۸ | | | |

| | | | | | |
|-------|----|----|--|-------|--------------------------------|
| ۱۳/۴۲ | ۵۵ | | | | |
| ۱۳/۵۰ | ۶۰ | | | | |
| ۱۳/۰۴ | ۳۵ | | | ۲۲/۸۷ | HNO ₃ |
| ۱۳/۱۵ | ۴۵ | ۶۰ | | | |
| ۱۳/۳۳ | ۵۵ | | | ۵۹/۸۰ | H ₂ SO ₄ |
| ۱۳/۴۲ | ۶۰ | | | | |
| ۱۳/۵۵ | ۳۵ | | | | |
| ۱۳/۷۹ | ۴۵ | ۷۵ | | | |
| ۱۳/۰۹ | ۵۵ | | | ۱۷/۳۳ | H ₂ O |
| ۱۳/۱۵ | ۶۰ | | | | |
| ۱۱/۱۶ | ۳۵ | | | ۲۱/۲۵ | HNO ₃ |
| ۱۱/۸۱ | ۴۵ | ۶۰ | | | |
| ۱۳/۰۱ | ۵۵ | | | ۵۹/۸۰ | H ₂ SO ₄ |
| ۱۳/۱۱ | ۶۰ | | | | |
| ۱۳/۳۴ | ۳۵ | | | | |
| ۱۳/۴۷ | ۴۵ | ۷۵ | | | |
| ۱۳/۶۴ | ۵۵ | | | ۱۸/۹۵ | H ₂ O |
| ۱۳/۸۷ | ۶۰ | | | | |
| ۹/۵۵ | ۳۵ | | | ۱۸/۸۵ | HNO ₃ |
| ۹/۸۹ | ۴۵ | ۶۰ | | | |
| ۱۰/۰۱ | ۵۵ | | | ۵۹/۸۰ | H ₂ SO ₄ |
| ۱۰/۱۱ | ۶۰ | | | | |
| ۱۰/۲۸ | ۳۵ | | | | |
| ۱۰/۳۵ | ۴۵ | ۷۵ | | | |
| ۱۰/۵۸ | ۵۵ | | | ۲۱/۶۲ | H ₂ O |
| ۱۰/۷۵ | ۶۰ | | | | |



شکل ۱- طیف مادون قرمز نمونه های نیتروسولوز. A (ازت ۹/۵٪)، B (ازت ۱۱/۵٪)، C (ازت ۱۲/۴۰٪)، D (ازت ۱۲/۸٪)

پرکلریک و با یا بدون تولوئن به عنوان حلال بی اثر سلولز استات- نیترات تهیه شد. پارامترهای واکنش در جدول ۲ نشان داده شده است.

تولید سلولز نیترات- استات (CNA) پس از تهیه نیتروسولوز با درصد ازت های مشخص و خشک نمودن آنها، با استفاده از انیدرید استیک، اسید

جدول ۲- شرایط استیلاسیون نیتروسولوز

| ویژگی ظاهری | انیدرید استیک (درصد)* | اسید پرکلریک (درصد)* | حلال بی اثر (تولوئن) | نیتروسولوز (درصد ازت) |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| خمیر سیاه غیر قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۴ | - | ۹/۵۰ |
| توده فیبری سفید قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۳ | - | |
| خمیر سیاه غیر قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۴ | + | |
| توده فیبری سفید قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۳ | + | |
| خمیر سیاه غیر قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۴ | - | ۱۱/۵۰ |
| توده فیبری سفید قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۳ | - | |
| خمیر سیاه غیر قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۴ | + | |
| توده فیبری سفید قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۳ | + | |
| خمیر سیاه غیر قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۴ | - | ۱۲/۴۰ |
| توده فیبری سفید قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۳ | - | |

| | | | | |
|----------------------------|-----|-------|---|-------|
| خمیر سیاه غیر قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۴ | + | ۱۲/۸۰ |
| توده فیبری سفید قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۳ | | |
| خمیر سیاه غیر قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۴ | - | |
| توده فیبری سفید قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۳ | | |
| خمیر سیاه غیر قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۴ | + | |
| توده فیبری سفید قابل شستشو | ۲۵۰ | ۰/۰۰۳ | | |

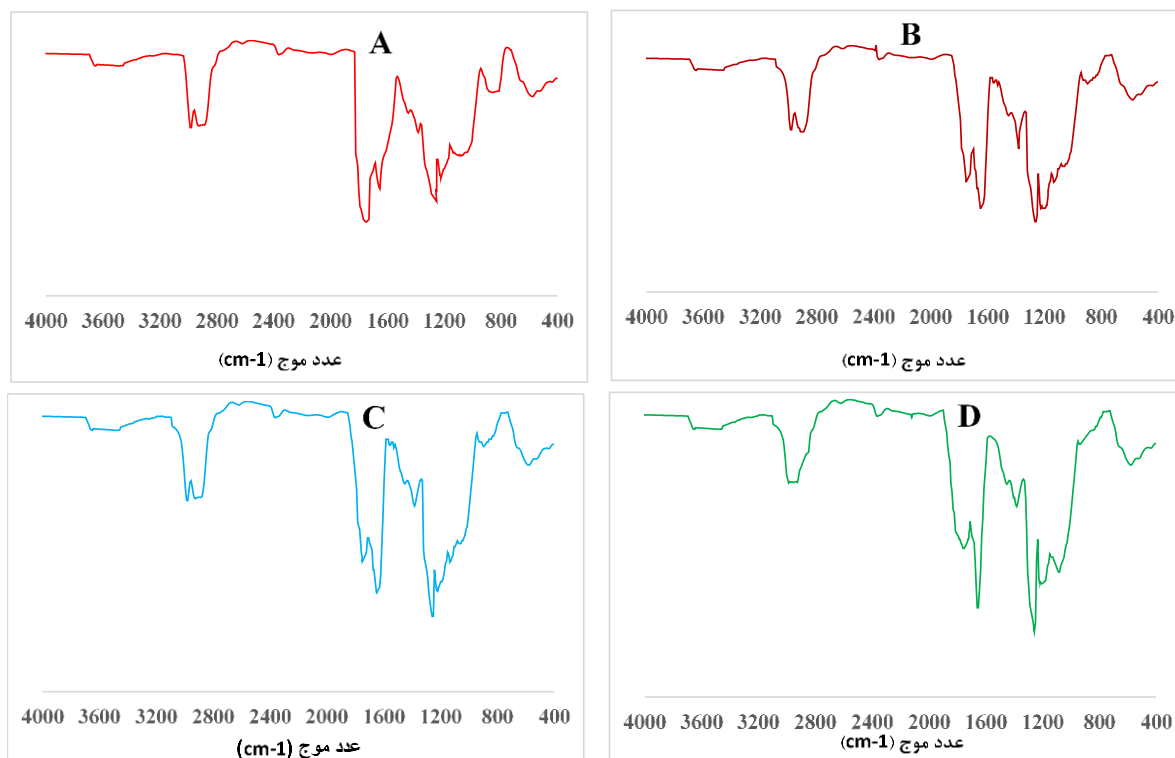
- استفاده نشد + استفاده شد * درصد کاتالیزور و ماده استیله کننده بر حسب ماده اولیه نیتروسولوز

فیبری طیف سنجی مادون قرمز تهیه شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل گیری پیک مربوط به گروه کربونیل مربوط به ساختارهای استیله شده در باند cm^{-1} ۱۷۰۰ نشان دهنده موفقیت آمیز بودن عملیات استیلاسیون بر نمونه‌های O-نیترودار شده سلولز می‌باشد. در جدول ۳ نتایج درجه استخلاف نیتروسولوز قبل و بعد از واکنش استیله کردن و همچنین درجه استخلاف گروه عاملی استیل آورده شده است. به نظر می‌رسد گروه استیل ابتدا در گروه‌های هیدروکسیل اشغال نشده استخلاف شوند و در مرحله بعد با بخشی از گروه‌های نیترات واکنش داده و باعث نیتروژن‌زدائی شده و ازت محصول را کاهش دهد.

بر اساس نتایج به دست آمده در جدول ۲ استفاده از حلال تولوئن منجر به شکل گیری سلولز استات- نیترات فیبری شده است که ویژگی اساسی آن امکان شستشوی آن پس از عمل آوری می‌باشد. همچنین اگر مقدار مصرف کاتالیزور پرکلریک اسید ۰/۰۰۳٪ باشد (بر مبنای وزن خشک نیتروسولوز) می‌توان خمیر فیبری سفید تولید نمود و در صورت استفاده از پرکلریک اسید به مقدار ۰/۰۰۴٪ خمیر فیبری سیاه رنگی تولید می‌شود که برای انجام آزمایشات مطلوب نیست. چون افزایش مقدار کاتالیزور باعث تجزیه نیتروسولوز می‌شود و به تبع آن سلولز نیترات- استات تشکیل نمی‌شود. به منظور بررسی ساختار شیمیایی و موفقیت واکنش از نمونه سلولز نیترات- استات

جدول ۳ - نتایج درجه استخلاف نیتروسولوز قبل و بعد از واکنش استیله کردن

| درجه استخلاف استیل | درجه استخلاف نیتروسولوز | | درصد ازت نیتروسولوز |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| | بعد از واکنش استیله کردن | قبل از واکنش استیله کردن | |
| ۱/۵۸ | ۱/۳۵ | ۱/۵۸ | ۹/۵۰ |
| ۱/۱۱ | ۱/۸۵ | ۲/۱ | ۱۱/۵۰ |
| ۰/۷۵ | ۲/۱۲ | ۲/۳۸ | ۱۲/۴۰ |
| ۰/۶۵ | ۲/۲۴ | ۲/۵۱ | ۱۲/۸۰ |



شکل ۲- طیف مادون قرمز نمونه های نیتروسولوز استیله شده CNA. A (ازت ۹/۵٪)، B (ازت ۱۱/۵٪)، C (ازت ۱۲/۴۰٪)، D (ازت ۱۲/۸٪). پیک گروه هیدروکسیل در طول موج ۳۵۰۰، پیک گروه نیترو در طول موج ۱۲۵۰ و ۱۶۵۰ و پیک مربوط به گروه استیل در طول موج ۱۲۲۰ و cm^{-1} ۱۷۵۰ می باشد که در نمودارهای به وضوح مشخص می باشد.

همانطور که در نمودارها مشاهده می شود با افزایش درصد ازت نیتروسولوز از ۹/۵۰ به ۱۲/۸۰ سرعت سوزش آن افزایش می یابد. به طوری که سرعت سوزش در نیتروسولوزهای با درصد بالاتر از ۱۲ به مراتب بیشتر از نیتروسولوزهای با درصد کمتر می باشد. با افزایش درصد ازت سلولز نیترات - استات از ۹/۵۰ به ۱۲/۸۰ سرعت سوزش آن افزایش پیدا می کند. به طوری که سرعت سوزش در سلولز نیترات - استات با درصد بالاتر از ۱۲ به مراتب بیشتر از نیتروسولوزهای با درصد کمتر می باشد. علت موضوع این است که با جایگزین نمودن گروه های نیترات با استیل با توجه به کاهش تعداد گروه های نیترات حساس و ناپایدار و همچنین خاصیت کندسوز کنندگی گروه استیل کاهش سرعت سوزش و کالری محصول می یابد.

مقایسه ویژگی های نیتروسولوز استیله شده (CNA) با نیتروسولوز (NC)

یکی از متغیرهای مهم و تأثیر گذار در تولید سلولز نیترات - استات استفاده یا عدم استفاده از تولوئن به عنوان غیر حلال بی اثر بود. به طوری که در اثر عدم استفاده از آن نیتروسولوز بوسیله انیدرید استیک حل شده توده خمیری شکل ایجاد می شود و خشک کردن آن میسر نبود. با استفاده از این غیر حلال بی اثر محیط واکنش رقیق شده و انیدرید استیک به طور مستقیم قابلیت حل کردن نیتروسولوز را ندارد در نتیجه محصول بدست آمده به شکل الیاف می باشد.

انواع ویژگی های فیزیکی نمونه های نیتروسولوز (NC) و نیتروسولوز استیله شده (CNA) شامل سرعت سوزش، مقاومت حرارتی، پایداری محصول، انرژی (کالری) و حلالیت در شکل ۳ نشان داده شده است.

حساسیت پلیمر به گرما و شوک را کاهش داده و در نتیجه خاصیت کاهش حساسیت خود را نسبت به نیتروسولوز بهبود می‌دهد.

نتیجه گیری

سلولز نیترات- استات پلیمری، انرژی و غیرحساس تر از نیتروسولوز است و به دلیل تقلیل دادن اساسی کالری پیشرانده بر سلولز استات بوتیرات غیر انرژی که تا به حال بهترین نگهدارنده پلیمری در تهیه پیشرانده‌های با حساسیت کم نسل دوم تصور می‌شد، برتری دارد. ضمن اینکه می‌توان میزان انرژی و حساسیت آن را به دلخواه تغییر داد. این نگهدارنده پلیمری را می‌توان برای انواع فرمولاسیون‌های پیروتکنیک (پیشرانده‌های انرژی‌زا برای انواع سوخت‌ها) برای کاهش خطر به کار گرفت.

این نگهدارنده پلیمری، در مقاومت گرمایی و پایداری بر نیتروسولوز برتری دارد.

نیتروسولوز دارای گروه‌های شدیداً قطبی ($O-NO_2$) است. سلولز نیترات- استات گروه‌های استات با قطبیت کمتر ($O-COCH_3$) را هم دارد. وجود این ساختمان ناهمگن، خصوصیتی از قبیل چگرمگی بیشتر (شبیه چرم با استحکام)، قدرت چسبندگی قوی و بالاتر، مقاومت حرارتی بهتر از نیتروسولوز و همچنین حساسیت کمتر را در ساختار پلیمر جدید سلولز نیترات- استات موجب می‌شود

روش استیله کردن نیتروسولوز در محیط تولوئن (مطابق جدول ۲ که در آن استفاده از تولوئن باعث تولید محصول فیبری با قابلیت خشک و آنالیز کردن می‌شود) که در این تحقیق برای تهیه سلولز نیترات- استات بکار گرفته شده روش بسیار مناسبی برای تهیه پلیمر انرژی‌زا سلولز نیترات- استات خواهد بود. با توجه به اینکه مواد اولیه اصلی این محصول (نیتروسولوز، انیدرید استیک و تولوئن) از تولیدات داخلی هستند، تولید این محصول در کشور می‌تواند توجه اقتصادی داشته باشد.

دهنده پایداری بالای محصول می‌باشد. مقایسه انرژی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش درصد ازت نیتروسولوز از ۹/۵۰ به ۱۲/۸۰ کالری آن افزایش پیدا می‌کند. به طوری که کالری در نیتروسولوزهای با درصد بالاتر از ۱۲ به مراتب بیشتر از نیتروسولوزهای با درصد پائین می‌باشد. در مورد نمونه‌های استیله شده مقدار کالری پائین تر از نیتروسولوز بوده و با افزایش درصد ازت سلولز نیترات - استات‌ها از ۹/۵۰ به ۱۲/۸۰ کالری آن افزایش پیدا می‌کند. به طوری که کالری در سلولز نیترات - استات با درصد بالاتر از ۱۲ به مراتب بیشتر از سلولز نیترات - استات با درصد ازت کمتر می‌باشد. همچنین، با افزایش درصد ازت نیتروسولوز حلالیت آن افزایش می‌یابد. نرخ افزایش به گونه‌ای است که نیتروسولوز با درصد ازت ۹/۵۰ درصد، ۳۱٪ و در نیتروسولوز با درصد ازت ۱۲/۸ درصد، ۳۹٪ می‌باشد؛ با استیله کردن نیتروسولوز حلالیت آن افزایش یافته و همچنین با افزایش درصد ازت نیترات - استات مقدار حلالیت محصول افزایش پیدا می‌کند. به طوری که مقدار ۴۳٪ به ۵۵٪ افزایش پیدا می‌کند.

همانگونه که ذکر شد افزایش پایداری و کاهش حساسیت دمایی برای پیشرانده در انبارداری و شرایط محیطی بسیار حائز اهمیت است و از طرفی کاهش سرعت و کالری برای پیشرانده عیب محسوب می‌شود. ولی با تنظیم درصد گروه نیترات و استیل در پیشرانده می‌توان هم شرایط ایمنی آن را بهبود بخشید و هم خاصیت سوزشی و کالری آن را مناسب برای پیشرانده ساخت. به طوری که با نتایج Manning و همکاران (۲۰۱۴) در مقاله‌ای تحت عنوان توسعه و طبقه‌بندی فرمولاسیون پیشرانده‌های مبتنی بر سلولز استات- نیترات برای بهبود خواص مهمات‌های غیر حساس، سلولز استات - نیترات را به عنوان بایندر پر انرژی غیر حساس، برای بهبود خواص مهمات‌های غیر حساس (IM) پیشرانده‌های تفنگی، بجای سوخت حساس M1 در خرج پرتاب توپ ۱۰۵ میلی متری مطابقت دارد. سلولز استات- نیترات حاوی گروه‌های نیترو پر انرژی، در نیتروسولوز و همچنین گروه‌های عاملی استیل که

- [1] Kimura Jun- Ichi., 1998. "Minimal Erosive and High-Energy LOVA Gun Propellant Using a Desensitized Nitrocellulose (CAN) as the Binder" Proceedings of 17th International Symposium on Ballistics, 23: 1998.
- [2] Karignan Yvon .and Bobinski Jack., 1964. Cellulose Nitrate-Acetate Mixed Esters, Picatinny Arsenal Dover. New Jersey.
- [3] Bouchard, F. J., Gunness, R. C. and Stern, R. L., 1946. Manufacturing nitrocellulose. In: Google Patents.
- [4] Tanaka Tokuji ., 2003. Acetylated Pyroxylin. Washington, DC: U.S. U.S. Patent No. US6646119 B1. Patent and Trademark Office.
- [5] Urbanski, "Chemistry and Technology of explosive", volume 3, 1984.
- [6] Koetschet Joseph. and Theumann Max., 1918. Process of Making Nitro-Acetic Esters of Cellulose. U.S. Patent No. US1286025.
- [7] Sharifan Shahram., 2013. the Laboratory Production of Industrial Nitrocellulose and Determination of Effective Parameters on Quality. Shahid beheshti university.
- [8] Manning Thelma, Wyckoff Jeffrey .and ADAM carlton., 2014. Formulation Development and Characterization of cellulose Acetate Nitrate Based Propellants for Improved Insensitive Munitions Properties, Science Direct , Defence Thechnology 10(2014) 92-100.
- [9] Karigan P. Yvon .and Jack Bobinski., 1964. Cellulose Nitrate Acetate Mixed Ester. Picatinny arsenal dover new jersey.

Producing and evaluation of properties of low sensitive nitrocellulose with acetylation method

Abstract

In this study, for synthesizing and producing of low sensitive nitrocellulose, acetylation method was used. At first it was necessary to produce nitrocellulose with various nitrogen contents (9/50, 11/50, 12/40 and 12/80%). By using effective parameters on the nitrogen content such as mixture acid percent, nitration time (35, 45, 55 and 60min), acid to cellulose ratio (60 and 75) nitrocellulose was produced and then with constant parameters of acetylation reaction such as acetic anhydride (240%), reaction time (3 hr), reaction temperature (40°C) and variable parameters such as using and not using toluene, and catalyzer percent (perchloric acid 0/03 and 0/04%), cellulose nitrate- acetate was produced. The results showed that without using toluene, a gelatinous product is produced that isn't capable of drying. Also, with using of 0/03 percent catalyzer content, cellulose nitrate- acetate with white color fiber can be achieved. The IR spectroscopy showed when nitrocellulose is converted to cellulose nitrate- acetate in acetylation reaction, hydroxyl group of nitrocellulose is replaced with acetyl group. Also, results showed when nitrocellulose is converted to cellulose nitrate – acetate, the peak of hydroxyl group decrease with increasing of nitrogen content. In the nitrocellulose with 12/80 nitrogen content the peak of hydroxyl were eliminated. The result also showed that by acetylation of nitrocellulose: solubility, thermal decomposition and stability of nitrocellulose were increased and burning rate and calories were decreased. Finally, it has been showed that by acetylation of nitrocellulose, the sensitivity was decreased and stability in expose temperature and storage condition was increased.

Keywords: energetic polymer, nitrocellulose, nitrogen content, cellulose nitrate- acetate, alpha cellulose, calorie, stability.

A. Khalili Gasht Roud Khani¹
A. Abdolkhani²
S. Hejazi³

¹ Ph.D., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Associate Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Associate Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:
abdolkhani@ut.ac.ir

Received: 2017/12/23
Accepted: 2018/12/26