

## تأثیر نوع و مقدار پایدارکننده شیمیایی روی گرمای احتراق و پایداری پیشرانه جامد دوپایه

رضا فارغی علمداری<sup>۱</sup> - سید امان الله موسوی ندوشن<sup>۲</sup> - مرتضی هراتی<sup>۳</sup>

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۹/۷/۲۷ ، تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۰/۷)

### چکیده

در این مقاله تاثیر نوع و مقدار سه پایدارکننده آکاردیت II، ۲- نیترو دی فنیل آمین و سانترالیت I بر میزان گرمای انفجار و پایداری پیشرانه جامد دوپایه بررسی شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که افزایش مقدار پایدارکننده‌های آکاردیت II و ۲- نیترو دی فنیل آمین باعث افزایش پایداری و کاهش گرمای احتراق پیشرانه می‌گردد و جایگزینی پایدارکننده آکاردیت II و ۲- نیترو دی فنیل آمین به جای مخلوط آکاردیت II و سانترالیت I در پیشرانه مورد تحقیق میزان گرمای احتراق را افزایش می‌دهد. جایگزینی پایدارکننده آکاردیت II به جای مخلوط آکاردیت II و سانترالیت I در پیشرانه مورد تحقیق خواص پایداری را اندکی بهبود می‌بخشد ولی پایدارکننده ۲- نیترو دی فنیل آمین تغییر چندانی در این خواص ایجاد نمی‌کند.

**واژه‌های کلیدی :** پیشرانه جامد دوپایه، پایدارکننده، گرمای احتراق، آکاردیت II، ۲- نیترو دی فنیل آمین، سانترالیت I

جهت جلوگیری از تغییرات مضر در طی یک مدت نگهداری طولانی تلقی کرد، وجود ناخالصی‌ها، آب و گرما از عوامل اصلی موثر در تجزیه نیتروگلیسرین (NG) و نیتروسلولز (NC) (که دو جزء اصلی پیشرانه دوپایه هستند) می‌باشد، به عنوان مثال اگر نیتروگلیسرین بدون آب به مدت در ۱۰۰ درجه سانتیگراد فرار گیرد پس از ۴۰ ساعت عمل تجزیه صورت می‌گیرد، اما اگر نیتروگلیسرین حاوی ۱٪ آب باشد این زمان به ۳۰ ساعت تقلیل می‌یابد و اگر به ۱/۵٪ برسد این زمان به ۲ ساعت می‌رسد. لذا نیتروگلیسرین خالص را می‌توان به مدت چندین سال نگهداری کرد [۱].

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

۴- Acardite II

۵- Centralite I

۱- دانشیار شیمی آمی  
۲- کارشناس ارشد پیشرانه  
۳- کارشناس ارشد www.SID.ir

نیست. از متداولترین پایدارکننده‌ها می‌توان به سانترالیت‌ها، آکاردیت‌ها، دی‌فنیل آمین (DPA)، ۲-نیترو دی‌فنیل آمین (2-NDA) و N-متیل پارا‌نیترو آنیلین اشاره کرد [۷۶]. بسته به نوع پیشرانه (دوپایه سه پایه، کامپوزیت و ...) پایدارکننده‌های مختلفی استفاده می‌شود و چون بحث ما بر روی پیشرانه دوپایه بوده است به بررسی پایدارکننده مورد استفاده در پیشرانه دوپایه پرداخته‌ایم.

### ۱- تاثیر مقدار پایدارکننده‌های شیمیایی

میزان مصرف پایدارکننده در یک پیشرانه ارتباط نزدیکی با میزان گرمای انفجر آن پیشرانه دارد به نحوی که اگر سطح انرژی‌زابی یک آمیزه افزایش یابد باعث افزایش سرعت تولید گازهای اکسید ازت می‌گردد لذا با افزایش گرمای انفجر، میزان درصد پایدارکننده نیز باید افزایش باید [۱]. برای مثال پس از اندازه‌گیری میزان پایداری دو پیشرانه با فرمولاسیون یکسان یکی با گرمای انفجر ۹۰۰ کالری برگرم و دیگری ۱۱۰۰ کالری برگرم و با میزان مساوی از پایدارکننده دی‌فنیل آمین، مشخص گردید که اولی به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد و دیگری در مدت ۸۰ دقیقه در همان دما و شرایط پایدار می‌باشدند. آنچه که در تعیین درصد پایدارکننده در پیشرانه بسیار حائز اهمیت می‌باشد این است که با توجه به اینکه گرمای انفجر تمامی پایدارکننده‌ها منفی می‌باشد، لذا افزایش این گونه مواد می‌تواند بر روی گرمای انفجر کل پیشرانه اثرات منفی گذاشته و باعث کاهش آن گردد. بنابراین میزان پایدارکننده در پیشرانه باید به دقت تعیین گردد به نحوی که با کمترین درصد پایدارکننده به پایداری مورد انتظار پیشرانه رسید. لازم به ذکر است که درصد پایدارکننده به انتخاب نوع پایدارکننده نیز وابستگی دارد چرا که پایدارکننده‌ها با درصدهای مساوی می‌توانند اثرات پایداری متفاوتی داشته باشند [۸۱]. در جدول (۱) نتیجه تست پایداری در ۱۲۰ درجه سانتیگراد برای شش نمونه پایدار کننده با درصد یکسان آمده است. همان گونه که از نتایج جدول (۱) مشاهده می‌شود، هرچند میزان پایدارکننده در پیشرانه یکسان است ولی به دلیل اختلاف در نوع پایدارکننده نتایج تست پایداری پیشرانه‌های تولیدی با یکدیگر اختلاف دارد [۹]. میزان استفاده از پایدارکننده در پیشرانه‌های بر پایه نیترات استر معمولاً حدود ۱ تا ۰/۳ درصد می‌باشد.

تجزیه نیترات استرها باعث تغییر در خواص مکانیکی، حرارتی، شیمیایی و فیزیکی پیشرانه شده و موجب کاهش کارایی پیشرانه می‌شود. تجزیه گرمایی نیتروسلولز و نیتروگلیسرین با شکستن پیوند و آزاد شدن اکسید نیتروژن شروع می‌شود. برای جلوگیری از تجزیه نیترات استرها بایستی کاری کرد که در همان مرحله اولیه آزاد شدن  $\text{NO}_2$  آن را مهار نمود تا از شروع واکنش‌های زنجیره‌ای تجزیه‌ای جلوگیری گردد. حضور پایدارکننده جهت رسیدن به همین هدف می‌باشد [۲۳]. زمانی که گاز  $\text{NO}_2$  از پیشرانه متصاعد می‌شود دو واکنش رقابتی زیر می‌تواند انجام پذیرد:

الف- واکنش  $\text{NO}_2$  با  $\text{NC}$  و  $\text{NG}$  و تجزیه آن‌ها (اثر اتوکاتالیستی)

ب- واکنش  $\text{NO}_2$  با پایدارکننده

پایدارکننده‌ها نمی‌توانند مانع تجزیه شوند اما مانع از واکنش‌های کاتالیستی محصولات تجزیه‌ای از قبیل  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  و  $\text{HNO}_2$  می‌شوند. ثابت سرعت واکنش پایدارکننده با  $\text{NO}_2$  خیلی بیشتر از ثابت سرعت واکنش  $\text{NC}$  و  $\text{NG}$  با  $\text{NO}_2$  می‌باشد، لذا تا زمانی که پایدارکننده موثر در داخل پیشرانه وجود دارد واکنش‌های اتوکاتالیستی انجام نمی‌پذیرد. به عنوان مثال ثابت سرعت واکنش  $\text{NG}$  با  $\text{NO}_2$  حدود  $12 \times 10^{-11} \text{ mol/Lit.K}$  است، این ثابت برای سانترالیت  $\text{NG}$  با  $\text{NO}_2$  حدود  $6 \times 10^{-9} \text{ mol/Lit.K}$  بوده که در حدود ۵۰۰۰ مرتبه سریعتر از واکنش  $\text{NO}_2$  با پایدارکننده می‌باشد [۵۶] و [۶۴].

نیتریک استرهای موجود در پیشرانه دوپایه (نیتروسلولز و نیتروگلیسرین) با سرعتی که به زمان و دما وابسته است تجزیه می‌شوند که این تجزیه با گسیختگی پیوندهای O- $\text{NO}_2$  مرتبط است و لذا اکسیدهای نیتروژن آزاد می‌شود. بدون وجود پایدارکننده محصولات حاصل از تجزیه می‌توانند تاثیر کاتالیزوری بر سرعت تجزیه داشته باشند و باعث افزایش سرعت تجزیه نیتریک استرهای شوند. تجزیه کنترل نشده نیتریک استرهای می‌توانند معایب جدی از نقطه نظر کاهش ایمنی، کاهش کیفیت و کاهش عملکرد پیشرانه را به همراه داشته باشد. پایدارکننده‌ها دارای حلقه‌های آروماتیک بنزنی جهت واکنش با گروه‌های نیترو هستند.

انتخاب یک یا چند پایدارکننده برای یک ترکیب پیشرانه به عوامل مختلفی بستگی دارد، چون پایدارکننده علاوه بر تاثیر بر روی پایداری و خواص احتراقی بر روی خواص مکانیکی و سرعت سوزش نیز تاثیرگذار خواهد بود. بنابراین بسته به این که چه چیزی برای ما مهمتر است (پایداری، خواص احتراقی و...) در شرایط مختلف ممکن است پایدارکننده‌های متفاوتی را انتخاب کنیم. بنابراین این گفته که کدام پایدارکننده بهتر است صحیح

جدول ۱- نتایج تست پایداری یک نوع پیشرانه دوبایه با پایدارکننده‌های متفاوت با درصد یکسان در ۱۲۰ °C .[۹]

Centralite	2-NDPA	MNA <sup>۱</sup>	Resorcinol	2-NDPA(1%) MNA(1%)	2-NDPA(1%) Resorcinol(1%)	نوع پایدارکننده (مقدار٪)
۶۰	۸۰	۱۰۰	۸۰	۹۰	۶۵	نتیجه (دقیقه)

رنگ) یا با استفاده از کاغذهای معرف و یا به وسیله اندازه‌گیری کمی این اکسیدها انجام می‌شود. در جدول (۳) زمان‌های استاندارد برای ترکیبات منفجره و پیشرانه‌ها برای اساس تست مตیل بنفس آورده شده است. مقادیر استاندارد کاهش درصد وزنی نمونه‌های پیشرانه براساس تست پایداری داده در جدول (۴) آورده شده است.

جدول ۲- میزان گرمای انفجار پایدارکننده‌ها [۱۰ و ۱۱].

گرمای انفجار (cal/g)	نوع پایدارکننده	ردیف
-۲۲۸۳	آکاردیت I	۱
-۲۳۰۰	آکاردیت II	۲
-۲۳۷۸	آکاردیت III	۳
-۲۳۸۱	سانترالیت I	۴
-۲۲۹۹	سانترالیت II	۵
-۲۳۶۷	سانترالیت III	۶
-۲۶۸۴	دی فنیل آمین	۷
-۱۵۴۸	دی نیترودی فنیل آمین	۸
-۱۶۳۹	اتیل فنیل اورتان	۹
-۲۲۲۷	دی فنیل اورتان	۱۰
-۲۷۳۹	دی فنیل اوره	۱۱
-۲۲۳۶	اتیل فنیل اوره	۱۲

## ۱-۲- تاثیر پایدارکننده‌ها روی گرمای انفجار پیشرانه

یکی از مهمترین پارامترهای یک پیشرانه، میزان گرمای انفجار آن است که می‌تواند ناشی از میزان گرمای انفجار در اجزای سازنده یک پیشرانه باشد به نحوی که اگر اجزای تشکیل دهنده پیشرانه دارای گرمای انفجار بالایی باشند، در نهایت پیشرانه از کارایی مناسب تری برخوردار می‌باشد لذا در انتخاب اجزای تشکیل دهنده فرمولاسیون پیشرانه باید این موضوع درنظر گرفته شود. اگر چه در مقادیر کم از پایدارکننده در پیشرانه بعيد به نظر می‌رسد که این موضوع اثرات مهمی بر روی میزان گرمای انفجار پیشرانه داشته باشد، اما در مقادیر بالاتر پایدارکننده در پیشرانه قطعاً "تأثیرگذار خواهد بود. تقریباً تمامی پایدارکننده‌های موجود دارای کالری منفی (گرمائیر) می‌باشند. در جدول (۲) گرمای انفجار پایدارکننده‌های معروف آورده شده است. همان‌گونه که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، در بین پایدارکننده‌های ذکر شده ۲- نیترو دی فنیل آمین بالاترین گرمای انفجار را دارد. بنابراین استفاده از آن در پیشرانه اثرکمتری روی کاهش گرمای انفجار پیشرانه خواهد گذاشت.

## ۱-۳- روش‌های تست پایداری پیشرانه

غالباً اصول این روش‌ها بر اساس اندازه‌گیری اکسیدهای نیتروژن یا کاهش وزن (روش هلند) می‌باشد که یا به روش چشمی (مشاهده بخارات قهوه‌ای

جدول ۳- زمان‌های استاندارد برای ترکیبات منفجره و پیشرانه‌ها بر اساس تست متیل بنفس [۱۱].

زمان استاندارد (دقیقه)	وزن نمونه	نوع نمونه	دما	ردیف
۳۰	۲/۵ گرم	NC با درصد نیتروژن بالا (٪/۱۳/۱)	۱۳۴/۵	۱
۴۰		NC با درصد نیتروژن پایین (٪/۲۷/۲)		۲
۶۵		پیشرانه تک پایه (برای مهمات تفنگ)		۳

جدول ۴- مقادیر استاندار کاهش درصد وزنی نمونه‌های پیشرانه براساس تست پایداری داج [۱۱].

ردیف	دما (°C)	پیشرانه‌های دوپایه	نوع نمونه	وزن نمونه	درصد افت وزنی
۱	۱۰۵	پیشرانه‌های دوپایه	٪/۱۲/٪ NC با درصد نیتروژن پایین	۴ گرم	٪/۰/۵
۲	۱۱۰		٪/٪/٪ NC با درصد نیتروژن بالا		٪/٪/٪
۳			برای مهمات تفنگ		٪/٪/٪
۴			برای مهمات توپ		٪/٪/٪

جدول ۵- مشخصات پایدارکننده‌های مورد بررسی [۱۲و۱۳].

نام	فرمول بسته	ساختمان مولکولی	جرم مولکولی (g/mol)	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)
آکاردیت II	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O		۲۲۶/۲۸	۱۷۱	-
- نیترو دی فنیل آمین	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		۲۱۴/۲۲۴	۷۵/۵	۳۴۶
سانترالیت I	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O		۲۶۸/۳۶	۷۴	۳۳۰-۳۲۵

احتراق پیشرانه را کاهش می‌دهند. ولی با توجه به اینکه یکی از مهمترین پارامترهای یک پایدارکننده، میزان گرمای انفجار آن است، دانستن این مطلب که با استفاده از پایدارکننده‌های مختلف گرمای احتراق پیشرانه به چه مقدار می‌رسد برای محققان بسیار مهم است.

## ۲- بخش تجربی

### ۱- مواد و تجهیزات

پیشرانه مورد آزمایش نوعی از پیشرانه جامد دوپایه ساخته شده با روش اکستروژنی حلایی می‌باشد. فرمولاسیون این پیشرانه در جدول (۶) آورده شده است. ۲- نیترو دی فنیل آمین (خریداری شده از شرکت مرک آلمان)، آکاردیت II و سانترالیت I (نمونه‌های چینی) که از جمله پایدارکننده‌های مناسب برای پیشرانه دوپایه می‌باشند برای آزمایشات انتخاب شدند. تست‌های پایداری به دو روش متیل بنفسن (در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد) و داج (هلند) توسط دستگاه‌های تست پایداری ساخت شرکت فریدز ورنر<sup>۱</sup>

### ۱-۵- مشخصات پایدارکننده‌های آکاردیت II، ۲- نیترو دی فنیل آمین و سانترالیت I

برای بررسی بیشتر تاثیر پایدارکننده‌ها بر روی گرمای احتراق و پایداری پیشرانه تأثیر سه پایدارکننده آکاردیت II، ۲- نیترو دی فنیل آمین و سانترالیت I که از جمله پایدارکننده‌های مناسب برای پیشرانه دوپایه می‌باشند پس از نمونه سازی و انتخاب پیشرانه مورد نظر تست‌های پایداری و احتراق بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. مشخصات این پایدارکننده‌ها در جدول (۵) آورده شده است. در این مقاله تاثیر نوع و مقدار پایدارکننده بر میزان گرمای انفجار و پایداری پیشرانه مورد بررسی قرار گرفته است. تاکنون گزارشی از بررسی اثر این پایدارکننده‌ها و مقایسه تأثیر این پایدارکننده‌ها در مقادیر مختلف ارائه نشده و تحقیق حاضر یکی از دغدغه‌های اساسی صنعت و یکی از مشکلات صنعت تولید و ساخت پیشرانه می‌باشد.

تقریباً تمامی پایدارکننده‌های موجود دارای گرمای احتراق منفی می‌باشند. میزان گرمای انفجار یک پیشرانه ناشی از گرمای انفجار در اجزای سازنده یک پیشرانه می‌باشد، بنابراین قابل پیش‌بینی است که پایدارکننده‌ها گرمای

1- Fritz Wrner

لایه در مدت انبارداری و پس از مدت کوتاهی در سطح خمیر PVK تشکیل می‌شود. در زمان تهیه خمیر PVK هیچ نوع پایدار کننده‌ای به آن اضافه نمی‌گردد و این خمیر از زمان تولید شروع به تجزیه شدن می‌کند که نتیجه آن تیره رنگ شدن خمیر PVK است. این لایه تیره رنگ حاوی ترکیبات اکسید ازت ناشی از تجزیه نیترات استرها در کل خمیر است که به سمت بالا آمده و در آنجا تجمع یافته‌اند. این اتفاق باعث می‌گردد که این لایه تیره رنگ از دو جهت مورد توجه قرار گیرد:

(الف) وجود ترکیبات اکسید ازت موجود در این لایه، می‌تواند روی پارامتر پایداری پیشانه‌های تولیدی که در داخل آن از این لایه نیز استفاده شده است تاثیرگذار باشد.

(ب) این لایه در معرض تجزیه بیشتر نیترات استرها قرار دارد (با توجه به مجاور بودن با هوا و تمرکز اکسیدهای ازت در آن، البته این امر در زمان‌های کوتاه رخ نمی‌دهد) لذا احتمالاً دارای گرمای احتراق پایین‌تری نسبت به لایه سفید می‌باشد. با توجه به اینکه مقدار استفاده از این لایه در ساخت نمونه‌ها نمی‌تواند به صورت دقیق کنترل گردد، از این لایه در هیچ یک از نمونه‌ها به جز FAcT استفاده نشد. در مرحله بعدی نمونه‌های پیشانه با درصدی مختلف (۰/۰۵، ۱/۲۵، ۱/۰ و ۲ درصد) از دو پایدارکننده (آکاردیت II و ۲-نیترو‌دی فنیل آمین) تهیه گردید که این نمونه‌ها به صورت جدول (۷) کدگذاری شدند.

جدول ۷- نحوه کدگذاری نمونه‌های تولیدی.

کد نمونه	% پایدارکننده	نوع پایدارکننده	ردیف
FA0.5	۰/۵	آکاردیت II	۱
FA1.0	۱		۲
FA1.25	۱/۲۵		۳
FA1.5	۱/۵		۴
FA2	۲		۵
FD0.5	۰/۵	-نیترو دی فنیل آمین	۶
FD1.0	۱		۷
FD1.25	۱/۲۵		۸
FD1.5	۱/۵		۹
FD2	۲		۱۰
FACs (با استفاده از PVK بدون لایه تیره)	۱	سانترالیت I	۱۱
	۱	آکاردیت II	
FACt (با استفاده از PVK با لایه تیره)	۱	سانترالیت I	۱۲
	۱	آکاردیت II	

کشور آلمان انجام گرفت. برای اندازه‌گیری گرمای احتراق از دستگاه کالریمتر مدل C4000 ساخت شرکت IKKA کشور آلمان استفاده شد.

جدول ۶- فرمولاسیون پیشانه مورد آزمایش.

ردیف	نام ماده اولیه	درصد
۱	نیتروسلولز	۵۱
۲	نیتروگلکسیرین	۳۵/۰۶
۳	اصلاح کننده خواص بالستیک	۱/۹۸
۴	نرم کننده	۷/۵۶
۵	پایدار کننده	۰/۵-۲
۶	سایر اجزاء	۲/۴

## ۲-۲- ساخت و کدگذاری نمونه‌ها

در گام نخست از رول‌های تولیدی در فاز صنعتی با پایدارکننده‌های آکاردیت II و سانترالیت I نمونه‌های مدادی تهیه شد و برای انجام تست‌ها به آزمایشگاه ارائه گردید. این نمونه‌ها با کد FAcT مشخص شدند. سپس بدون تغییر در فرمولاسیون یعنی با همان یک درصد پایدارکننده‌های آکاردیت II و سانترالیت I نمونه‌هایی در فاز تحقیقاتی تهیه و نمونه‌های مدادی جهت انجام تست به آزمایشگاه ارائه گردید که این نمونه‌ها با کد FAcS مشخص شدند. FAcT یک نمونه صنعتی است و چون در ساخت این نمونه صنعتی یک درصد سانترالیت I و یک درصد آکاردیت II استفاده شده بود، ما هم برای ساخت نمونه آزمایشگاهی ترکیب درصدی مشابه به آن انتخاب کردیم با این تفاوت که در ساخت آن به جای استفاده از PVK با لایه تیره از PVK بدون لایه تیره استفاده کردیم که در مقاله این نمونه FAcS نامگذاری می‌شود. با این کار می‌توانیم مقایسه‌ای را بین نمونه آزمایشگاهی و صنعتی انجام دهیم. تفاوت این دو نمونه در استفاده و عدم استفاده از لایه‌های تیره رنگ خمیر PVK بود. با توجه به حساسیت بالای نیتروگلکسیرین نسبت به دما، ضربه، اصطکاک و حتی لرزش، معمولاً نیتروگلکسیرین را به صورت خالص نگهداری نمی‌کنند و در کارخانه‌ها به محض تولید با نیتروسلولز مخلوط می‌کنند تا ضمن تولید خمیر PVK خطرات حمل و نقل و نگهداری آن کمتر شود. این

(یک واژه آلمانی است و به معنی پودر تغییض شده است)

فنیل آمین است. بنابراین هر چه مقدار پایدار کننده در پیشرانه افزایش یابد طبیعی است که میزان گرمای احتراق آن نیز کاهش یابد. همچنین مقدار گرمای احتراق برای نمونه‌های با پایدارکننده ۲- نیترو دی فنیل آمین (FD) بیشتر از نمونه‌های با آکاردیت II و سانترالیت I (FACs) است که این امر به خاطر گرمای احتراق منفی تر آکاردیت II و سانترالیت I است. گرمای احتراق برای ۲- نیترو دی فنیل آمین  $g\text{ cal/g}$  -۱۵۴۸ است در صورتی که برای آکاردیت II و سانترالیت I به ترتیب برابر  $g\text{ cal/g}$  -۲۳۰۰ و  $g\text{ cal/g}$  -۲۳۸۱ است.

ترتیب افزایش گرمای احتراق پیشرانه‌های تهیه شده ریشه در میزان گرمای احتراق پایدارکننده‌های مصرفي دارد. با توجه به اینکه، گرمای احتراق آکاردیت II از سانترالیت I بیشتر است، لذا جاگزینی (یک درصد) آکاردیت II به جای سانترالیت I (در نمونه FA2 دو درصد آکاردیت II، در صورتی که در نمونه FACs یک درصد آکاردیت II و یک درصد سانترالیت I استفاده شده است) باعث افزایش گرمای احتراق پیشرانه FA2  $g\text{ cal/g}$  (۹۰۱) نسبت به پیشرانه  $g\text{ cal/g}$  (۸۹۲) FACs می‌گردد.

### ۲-۳- نتایج تست پایداری به روش متیل بنفسن

تست پایداری به دو روش متیل بنفسن (در ۱۲۰ درجه سانتیگراد) و داج انجام گرفت که در زیر به بررسی نتایج آن‌ها پرداخته شده است. کاغذ معرف برای تست نمونه FACs پس از ۱۱۵ دقیقه و برای FACT پس از ۱۰۵ دقیقه بی‌رنگ شد که نشان دهنده این است که نمونه آزمایشگاهی FACs دارای پایداری بیشتری از نمونه صنعتی FACT است زیرا در ساخت FACT از PVK با لایه تیره رنگ در سطح استفاده شده است. همان‌طور که گفته شد لایه تیره رنگ حاوی ترکیبات اکسید ازت ناشی از تجزیه نیترات استرها است و در معرض تجزیه بیشتری می‌باشد بنابراین نمونه‌های ساخته شده با این خمیر علاوه بر گرمای احتراق پایین، پایداری کمتری نیز دارند.

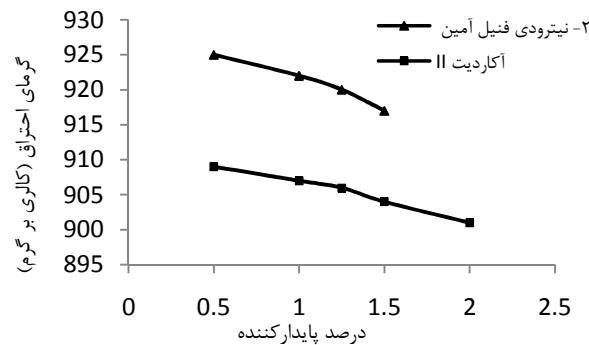
برای نمونه‌های ساخته شده با درصدهای مختلف پایدارکننده آکاردیت II و ۲- نیترو دی فنیل آمین نیز تست پایداری گرفته شد که نتایج تست پایداری به روش متیل بنفسن بر روی نمونه‌های تهیه شده در شکل (۲) آورده شده است. با توجه به شکل (۲) می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان پایدارکننده در فرمولاسیون پیشرانه میزان پایداری پیشرانه نیز افزایش می‌یابد. البته این موضوع کاملاً منطقی می‌باشد زیرا هر چه پایدار کننده بیشتر باشد مقدار گازهای NO<sub>x</sub> بیشتری مهار می‌شود، لذا از شروع واکنش‌های زنجیره‌ای تجزیه‌ای بهتر و بیشتر جلوگیری می‌شود.

از نمونه‌های ساخته شده تست‌های اندازه‌گیری احتراق و تست‌های پایداری به دو روش متیل بنفسن<sup>۱</sup> (در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد) و داج<sup>۲</sup> گرفته شد که نتایج آن در ادامه مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تست گرمای احتراق

این تست بر روی دوازده نمونه مشخص شده در جدول (۶) انجام شد. گرمای احتراق برای نمونه‌های FACs و FAcT به ترتیب ۸۷۹ و ۸۹۲ کالری بر گرم به دست آمد در نتیجه زمانیکه از خمیر PVK با لایه تیره رنگ استفاده شود (نمونه FAcT) نسبت به حالتی که استفاده نشده است (FACs) گرمای احتراق پیشرانه کمتر است. لایه سطحی خمیر PVK در فاصله کوتاهی از انبارداری تشکیل می‌شود که حاوی اکسیدهای ازت ناشی از تجزیه نیترات استرها موجود در خمیر PVK می‌باشد که در نتیجه این لایه با توجه به اینکه در معرض تجزیه بیشتری می‌باشد گرمای احتراق پایین‌تری را دارد. در شکل (۱) تغییرات گرمای احتراق نسبت به مقادیر مختلف پایدارکننده برای آکاردیت II و ۲- نیترو دی فنیل آمین رسم شده است.

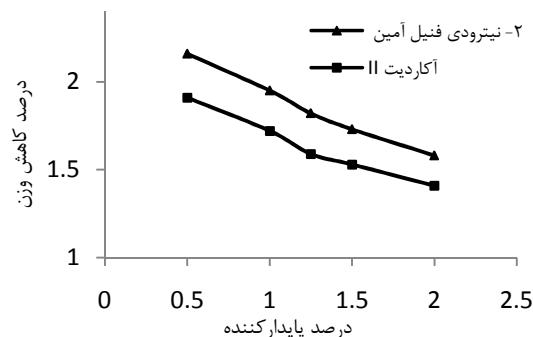


شکل ۱- تغییرات گرمای احتراق نسبت به درصدهای مختلف پایدارکننده برای آکاردیت II و ۲- نیترو دی فنیل آمین.

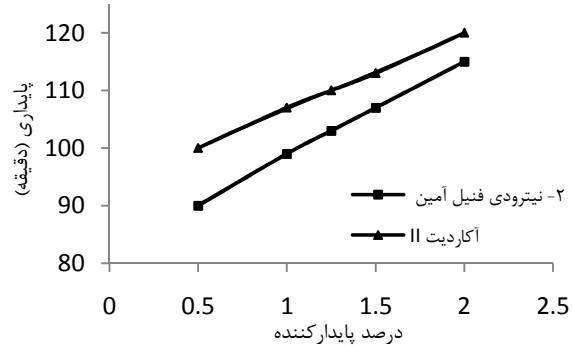
لازم به ذکر است که داده مربوط به پیشرانه با دو درصد از پایدارکننده ۲- نیترو دی فنیل آمین به علت خطای زیاد حذف شد. همان‌طور که از شکل (۱) مشخص است با افزایش میزان آکاردیت II و ۲- نیترو دی فنیل آمین میزان گرمای احتراق پیشرانه کاهش می‌یابد که این کاهش به دلیل منفی بودن گرمای احتراق پایدارکننده‌ها از جمله آکاردیت II و ۲- نیترو دی

1- Methyl Violet Test  
2- Dutch Test

آکاردیت II باشد از خواص پایداری بهتری برخوردار می‌باشد. نتایج تست داج همانند نتایج تست متیل بنفس، نبودن تغییرات زیاد در پایداری شیمیایی برای نمونه‌های FA2 و FACs را تایید نموده است.



شکل ۳- نمودار تغییرات پایداری نسبت به درصد پایدارکننده آکاردیت II در پیشرانه مورد تحقیق (تست داج).



شکل ۲- نمودار تغییرات پایداری نسبت به درصد پایدارکننده آکاردیت II در پیشرانه مورد تحقیق متیل بنفس.

نتایج حاصل از آزمون‌های انجام گرفته نشان می‌دهد که استفاده نکردن از لایه تیره رنگ خمیر PVK در ترکیب پیشرانه محصولاتی با گرمای احتراق و پایداری شیمیایی بیشتر ایجاد خواهد کرد. افزایش درصد پایدارکننده‌های آکاردیت II و ۲- نیترو دی فنیل آمین باعث افزایش خواص پایداری و کاهش گرمای احتراق پیشرانه می‌گردد و جایگزینی پایدارکننده آکاردیت II و ۲- نیترو دی فنیل آمین به جای مخلوط آکاردیت II و سانترالیت I درپیشرانه مورد تحقیق میزان گرمای احتراق را افزایش می‌دهد. این افزایش در صورت استفاده از پایدارکننده ۲- نیترو دی فنیل آمین بیشتر مشهود می‌باشد و بیشتر بودن گرمای احتراق پیشرانه با پایدارکننده ۲- نیترو دی فنیل آمین طبیعتاً به دلیل مثبت‌تر بودن گرمای احتراق این پایدارکننده است. جایگزینی پایدارکننده آکاردیت II به جای مخلوط آکاردیت II و سانترالیت I درپیشرانه مورد تحقیق خواص پایداری را اندکی بهبود و پایدارکننده ۲- نیترو دی فنیل آمین تغییر چندانی در این خواص ایجاد نمی‌کند (پایداری را بسیار اندک کاهش می‌دهد).

#### مراجع

- [1]. Davenas, A. " Solid Rocket Propulsion Technology."; 1th Ed. Technology and Research Director, SNPE, France, 1993.

همان گونه که از شکل (۲) ملاحظه می‌شود زمان تغییر رنگ معرف برای نمونه‌ای که حاوی دو درصد پایدارکننده آکاردیت II می‌باشد بیشتر از سایر نمونه‌ها است (۱۲۰ دقیقه) و این موضوع را تایید می‌کند که پیشرانه مورد تحقیق درصورتی که حاوی پایدارکننده آکاردیت II باشد از خواص پایداری بهتری برخوردار می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که تغییرات زیادی بین پایداری شیمیایی برای نمونه‌های FA2 و FACs وجود ندارد (تغییر رنگ معرف برای نمونه‌ای که حاوی دو درصد پایدارکننده آکاردیت II می‌باشد ۱۲۰ دقیقه و برای FACs که از دو درصد پایدار کننده آکاردیت II و سانترالیت I ساخته شده برابر ۱۱۵ دقیقه است).

#### ۳- نتایج تست پایداری به روش داج

نتایج این تست بر روی دو نمونه FACs و FACt نشان داد که نمونه تحقیقاتی FACs با کاهش وزن کمتری (۱/۵۴٪) مواجه شده است لذا از نظر پایداری مناسب‌تر از نمونه صنعتی FACt (۱/۵۷٪) می‌باشد. بعد از رسم نمودار تغییرات پایداری بر حسب درصدهای مختلف پایدارکننده ۲- نیترو دی فنیل آمین و آکاردیت II که در شکل (۳) آمده است مشاهده می‌گردد که با افزایش هر دو پایدارکننده میزان کاهش وزن پیشرانه تقلیل می‌یابد و درنتیجه نمونه پایدارتر می‌شود که این موضوع نتایج تست پایداری به روش متیل بنفس را تایید می‌کند.

نتایج تست پایداری به روش داج نشان داد که میزان کاهش وزن پیشرانه‌ای که حاوی دو درصد پایدارکننده آکاردیت II می‌باشد کمتر از سایر نمونه‌ها است لذا این تست نیز همانند تست پایداری به روش متیل بنفس این موضوع را تایید می‌کند که پیشرانه مورد تحقیق درصورتی که حاوی پایدارکننده

- Stabilizers with the Known Propellant Decomposition Products  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ , and  $\text{HNO}_3$ "; *Journal of Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1993, 30(3), 126-134.
- [8]. West, C.; Baron, G.; Minet, J. "Detection of Gunpowder Stabilizers with Ion Mobility Spectrometry"; *Forensic Science International* 2007, 166(2), 91–101.
- [9]. Raymond, J. P.; Austruy, H.; Rat, M. "Evaluation De La Stabilite Thermique et du Vieillissement Fissurant des Propergols Homogenes Double Base"; *Internationale Jahrestagung ICT*, 1986, 14/1-14/19.
- [10]. Meyer, R.; Kohler, J.; Homburg, A. "Explosive."; Relag Chemie, Completely Revised Edition – July, 2007.
- [11]. Bofors Nobelkrut, A. B. "Analytical Methods for Powder and Explosives."; AB Bofors Nobelkurt, 1974.
- [12] صابری مقدم، ع و همکاران، "پیشرانه‌های جدید جلد چهارم: پیشرانه‌های هیبریدی". دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۳.
- [13]. Lussier, L. S.; Bergeron, E.; Gagnon, H. "Study of the Daughter Products of Akardit II"; *Journal of Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(4), 253-262.
- [2]. Suceska, M.; Musanic, S. M.; Houra, I. F. "Kinetics and Enthalpy of Nitroglycerin Evaporation From Double Base Propellants by Isothermal Thermogravimetry, Laboratory for Thermal Analysis."; Brodarski Institute – Marine Research & Advanced Technologies, *Thermochimica Acta*. 2010.
- [3]. Musanic, S. M; Suceska, M. "Artificial Ageing of Double Base Rocket Propellant Effect on Dynamic Mechanical Properties."; *Thermal Analysis and Calorimetry*. 96, 523, 2009.
- [4]. Zayed, M. A.; Adel, A. M.; Hassan, M. A. M. "Stability Studies of Double-Base Propellants with Centralite and Malonanilide Stabilizers Using MO Calculations in Comparison to Thermal Studies."; *Journal of Hazardous Materials*. 179, 453, 2010.
- [5]. Sutton, G. P. "Rocket Propulsion Elements."; 7th Ed. John Wiley & Sons, 2001.
- [6]. Bohn, M. A. "Prediction of In-Service Time Period of Three Differently Stabilized Single Base Propellants."; *Journal of Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. Vol. 34, P.P. 252-266. 2009.
- [7]. Sammour, M. H.; Bellamy, A. J. "Stabilizer Reactions in Cast Double Base Rocket Propellants. Part VI: Reactions of Propellant