

مطالعه تجزیه حرارتی، سینتیک غیر همدمما و خواص ترمودینامیکی نمک‌های آمین ۳ - نیترو-۱،۲،۴ - تری آزول -۵- آن (NTO)

مصطفی نجفی^{۱*}، آیت‌اله کلاتری سمنگانی^۲

تهران - دانشگاه امام حسین (ع)

(تاریخ وصول: ۸۹/۷/۲۴، تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۰/۱۱)

چکیده

در سال‌های اخیر، نمک‌های ۳- نیترو-۱،۲،۴- تری آزول -۵- آن (NTO) به عنوان اصلاح کننده‌های بالستیکی پراثرژی در پیش‌سازهای جامد و بهبود دهنده فرمولاسیون پیش‌سازهای تفنگی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این کار تحقیقاتی، رفتار حرارتی چهار نمک آمین NTO شامل دی‌متیل‌گوانیدین (DMGu-NTO)، دی‌اتیل‌گوانیدین (DEGu-NTO)، سیکلوهگزامتیلن‌تترآمین (CHMT-NTO) و سمی‌کاربازید (SC-NTO) بررسی شده و تجزیه حرارتی این نمک‌ها تحت شرایط غیرهمدمما، توسط روش‌های گرماسنجی روشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی حرارتی (TG) مطالعه شده است. مکانیسم واکنش تجزیه حرارتی این نمک‌ها مورد بررسی قرار گرفته و پارامترهای سینتیکی (آرنیوس) فرآیند تجزیه حرارتی، از تحلیل گرمانگاشت‌های DSC و TG بوسیله سه روش آگراوال، ساتاوا-سستاک و انتگرال معمولی بدست آمده و گرمای تجزیه یا آنتالپی واکنش به عنوان یکی از پارامترهای ترمودینامیکی نمک‌های آمین محاسبه شدند. نتایج اثرژی فعالسازی نشان می‌دهد که نمک‌های آمین NTO از نظر حرارتی ناپایدارتر از NTO بوده و مکانیسم تجزیه حرارتی متفاوتی از NTO دارند.

واژه‌های کلیدی: تجزیه حرارتی، سینتیک غیر همدمما، نمک آمین، NTO.

۱- مقدمه

حرارتی مواد پراثرژی اتفاق می‌افتد برای ارزیابی ایمنی و پیش بینی کارایی آنها حائز اهمیت است. رابطه‌های متعددی برای ارتباط بین سینتیک شکست حرارتی و پارامترهای کارایی مواد پراثرژی در منابع علمی ارائه شده است. از این جمله می‌توان به رابطه بین سینتیک واکنشهای آغازش و تعیین سرعت انفجار [۲ و ۳]، رابطه سینتیک تجزیه حرارتی مواد منفجره پلی نیتروآروماتیک در دمای کم با ساختار مولکولی [۴]، گرمای انفجار [۵]، مشخصات انفجار [۶ و ۵]، و پایداری حرارتی اشاره کرد [۷].

تجزیه حرارتی با توجه به اطلاعات مفیدی که در اختیار می‌گذارد، یکی از روش‌های مهم در تحقیق و توسعه مواد پراثرژی است. اعتقاد بر این است که با بررسی رفتار حرارتی مواد منفجره می‌توان از آغازش خطرناک این مواد در اثر شوک، برخورد و جرقه جلوگیری نمود [۱]. علاوه بر این مکانیسم تجزیه حرارتی و محصولات حاصل از آن کارایی مواد پراثرژی را تحت تاثیر قرار می‌دهند. بنابراین فهم عمیق فرآیندهای فیزیکی شیمیایی که طی شکست

* E-mail: mnajafi2000@yahoo.com

۱- استادیار

۲-۲- سنتز NTO

سنتز NTO به روش دو مرحله‌ای شامل الف- واکنش تراکمی سمی کاربازید هیدروکلرید و فرمیک اسید و تشکیل تری‌آزولون، ب- نیتراسیون تری‌آزولون و تشکیل NTO انجام شد و با استفاده از روش‌های طیف‌بینی ^{13}C NMR و FTIR شناسایی شد [۸ و ۱۵].

۲-۳- تهیه نمک‌های آمین NTO

نمک‌های DMGu-NTO، DEGü-NTO، CHMT-NTO و SC-NTO با روش شرح داده شده در مرجع [۱۶] تهیه و خالص‌سازی شدند و ساختار آنها با روش‌های طیف‌بینی ^{13}C NMR و FTIR مورد تایید قرار گرفت.

۲-۴- شرایط تجزیه حرارتی

تمامی آنالیزهای انجام شده در این کار تحقیقاتی، بصورت آنالیز حرارتی همزمان^۵ (STA) شامل وزن سنجی حرارتی (TG) و گرماسنجی پویشی ديفرانسیلی (DSC) انجام گرفت. آنالیز توسط دستگاه STA مدل 1500 Rheometric Scientific، در یک کروزه آلومینیومی و در جریانی از گاز آرگون با سرعت عبوردهی ۳۰-۲۵ mlit/min از روی ۵ میلی‌گرم نمونه، در محدوده دمایی ۴۰۰-۵۰ و سرعت حرارت‌دهی (°C/min) ۲۰ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی گرمانگاشت DSC ترکیب NTO

شکل (۱) گرمانگاشت^۶ DSC ترکیب NTO تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، گرمانگاشت DSC برای NTO بسیار ساده است، برای آن نقطه ذوبی مشاهده نمی‌شود و تنها یک پیک گرم‌مازای تیز در دمای ۴۸/۲۷۳ °C مربوط به تجزیه سریع NTO ظاهر شده است. بر طبق مطالعات انجام شده، در اثر تجزیه حرارتی NTO، گازهای N_2 ، HCN، NO و N_2O از این ترکیب حذف می‌شوند. همچنین خروج گازهای CO، CO_2 و HONO نیز بر اثر تجزیه گرمایی NTO گزارش شده است. اما گازهایی مانند H_2 و O_2 هیچ‌گاه بعنوان محصولات تجزیه NTO گزارش نشده‌اند [۱۱ و ۱۰].

همچنین رابطه بین پارامترهای آرنیوس با دمای بحرانی انفجار حرارتی توسط یک مدل ریاضی مطالعه شده است [۸]. بر همین اساس دستیابی به پارامترهای سینتیکی شکست حرارتی مواد پرانرژی از اهمیت زیادی برخوردار است. با این وجود مطالعه شکست حرارتی^۱ مواد پرانرژی بسیار پیچیده است و شامل فعل و انفعالات فیزیکی شیمیایی متعددی می‌باشد. NTO و نمک‌های آن از جمله ترکیبات پایدار حرارتی و غیر حساس به ضربه هستند که طی دو دهه گذشته به مقدار زیادی مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. طی سال‌های اخیر گزارشات متعددی در خصوص مطالعه رفتار حرارتی نمک‌های فلزی [۱۱-۸] و نمک‌های آمین NTO منتشر شده است [۱۳ و ۱۲]. در این مطالعات سینتیک واکنش غیر همدمای خواص ترمودینامیکی، مکانیسم شکست حرارتی، ایمنی، پایداری حرارتی و کاربرد بالقوه آنها به عنوان مولد گاز^۲ و مواد افزودنی بالستیک پرانرژی^۳ برای پیشران‌های جامد مورد بررسی قرار گرفته است. معمولاً نمک‌های فلزی هیدراته NTO طی شکست حرارتی متحمل یک مرحله آزدایی^۴ می‌شوند. سپس تجزیه حرارتی منجر به همولیز پیوند C-NO₂ از حلقه مولکول NTO و تشکیل NO₂ و رادیکال آروماتیک می‌شود [۱۴]. پایداری حرارتی یکی از مهمترین فاکتورهای تعیین میزان پایداری شیمیایی و تجزیه‌ای مواد منفجره و مشتقات آنها است. این پارامتر برای مواد پرانرژی از جمله نمک‌های NTO با استفاده از حل معادلات سینتیکی قابل اندازه‌گیری است. در این کار تحقیقاتی رفتار حرارتی چهار نمک آمین جدید با استفاده از روش‌های DSC و TG مورد بررسی قرار گرفته و برخی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی آنها بدست آمده است.

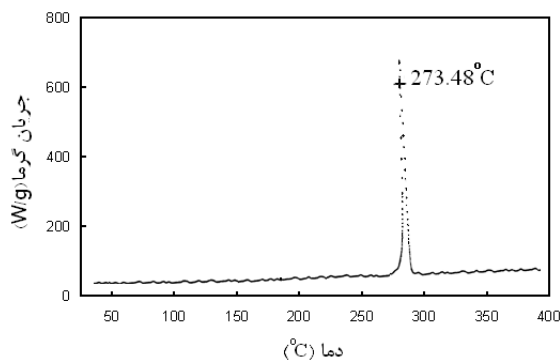
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

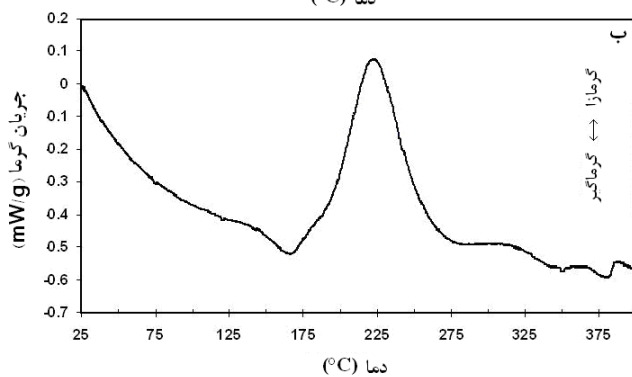
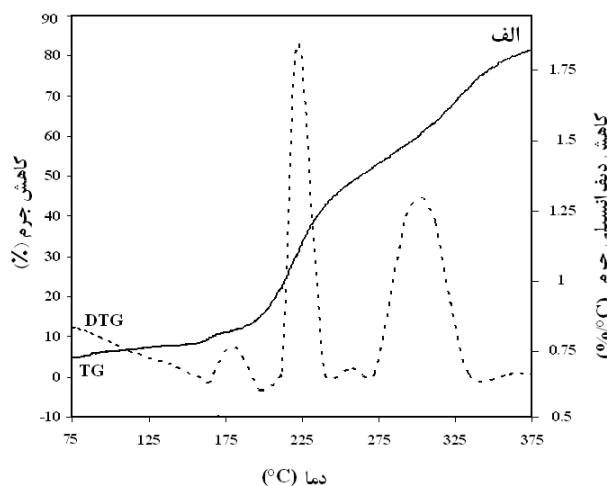
مواد شیمیایی شامل سمی کاربازید هیدروکلرید، دی‌متیل‌گوانیدین هیدروکلرید، دی‌اتیل‌گوانیدین هیدروکلرید، سیکلوهگزامتیلن‌تترآمین، فرمیک اسید، نیتریک اسید از شرکت MERCK تهیه شد. سایر مواد مورد نیاز شامل حلال‌های اتانول، متانول و استن نیز محصول شرکت MERCK یا FLUKA بودند. آب مقطر دو بار تقطیر نیز برای آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

5- Simultaneous thermal analysis
6- Thermogram

1- Thermolysis
2- Gas generator
3- Energetic ballistic additives
4- Dehydration



شکل ۱- گرمانگاشت DSC ترکیب NTO.

شکل ۲- الف) گرمانگاشت TG-DTG ب) گرمانگاشت DSC نمک سیکلوهگزامتیلن تترا آمین NTO در سرعت حرارت‌دهی $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

جرمی معادل با $\frac{6}{3}$ درصد جرم مولکولی نمک $\text{CHMT-NTO.H}_2\text{O}$ را نشان می‌دهد، که این مقدار معادل با حذف یک مولکول آب از ساختار نمک می‌باشد. این مرحله با مرحله گرماگیر در گرمانگاشت DSC ($166/27^{\circ}\text{C}$) مطابقت دارد. مطالعه رفتار حرارتی نمک‌های مختلف NTO نشان می‌دهد که پیک‌های گرماگیر ظاهر شده در محدوده دمایی $50-185^{\circ}\text{C}$ مربوط به حذف مولکول آب از نمک NTO مربوطه می‌باشند [۱۳، ۱۹ و ۲۰]. مراحل دوم و سوم

۲-۳- بررسی گرمانگاشت‌های TG - DTG و DSC نمک

CHMT-NTO

آنالیز حرارتی نمک CHMT-NTO، توسط گرمانگاشت‌های TG-DTG (شکل ۲-الف) و DSC (شکل ۲-ب) نشان داده شده است. در شکل ۲-الف و ۲-ب به ترتیب سه مرحله کاهش جرم برای وزن سنجی حرارتی و دو مرحله گرماگیر و گرمازا در گرمانگاشت DSC مشاهده می‌شود. مرحله اول، کاهش

محاسبات نشان می‌دهند در صورت در نظر گرفتن نمک DMGu-NTO بصورت هیدراته با یک مولکول آب، این دو مرحله به ترتیب با کاهش جرمهایی معادل با ۷/۷٪ و ۶۸/۱٪ تطابق دارند. از طرف دیگر همانطور که در (شکل ۳-ب) مشاهده می‌شود در گرمناگشت DSC این نمک نیز دو پیک ظاهر شده است. پیک گرماگیر اول در دمای °C ۱۶۸/۷۹ معادل با مرحله اول کاهش جرم در گرمناگشت TG - DTG و بیانگر از دست رفتن یک مولکول آب از ساختار نمک DMGu-NTO.1H₂O، و پیک گرمسازای دوم در دمای °C ۲۵۳/۵۴ معادل با مرحله دوم کاهش جرم نمک DMGu-NTO بوده و با از دست رفتن مجموع جرمهای مولکولی دی متیل گوانیدین، گروه نیتروی NTO و گاز N₂ تطابق دارد. بر اساس این مشاهدات و درصد جرم‌های از دست رفته در هر مرحله، می‌توان شکست حرارتی نمک دی‌متیل‌گوانیدین NTO را مطابق با رابطه (۲) پیشنهاد کرد.

از مقایسه گرمناگشت DSC بین این نمک DMGu-NTO و NTO خالص می‌توان دریافت که مشابه با حالت قبل دمای تجزیه حرارتی مرحله اصلی نمک DMGu-NTO نسبت به NTO کاهش یافته ولی این کاهش دما کمتر و حدود °C ۲۵ پایین تر از دمای تجزیه NTO خالص می‌باشد.

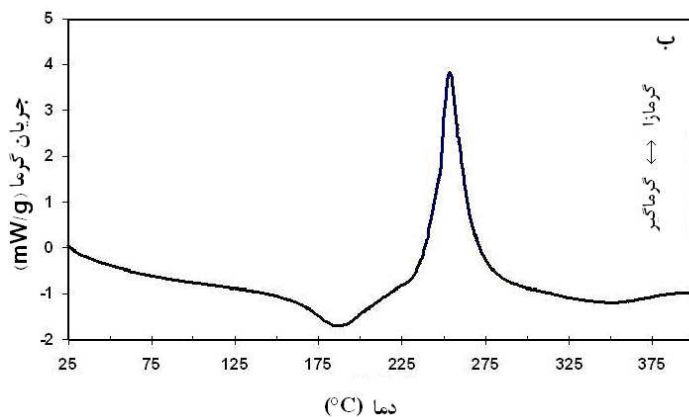
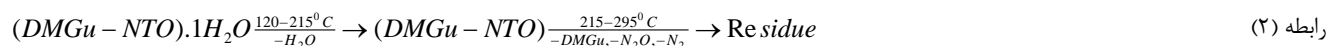
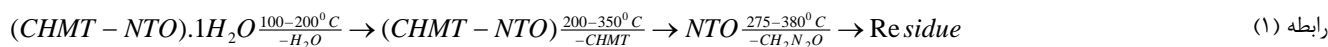
کاهش جرم در گرمناگشت TG-DTG (شکل ۲-الف) که به دلیل نزدیکی به یکدیگر در گرمناگشت DSC (شکل ۲-ب) از هم جدا نشده و بصورت یک پیک گرمازا در دمای °C ۲۲۳/۰۸ ظاهر شده‌اند به ترتیب معادل با ۴۸/۹ و ۱۹/۵ درصد از جرم مولکولی نمک CHMT-NTO.H₂O می‌باشند.

این مراحل با حذف مولکول سیکلوهگزامتیلین تترامین از مولکول نمک NTO و تجزیه حرارتی NTO تطابق دارند. بر این اساس می‌توان مکانیسمی تجزیه‌ای مطابق با رابطه (۱)، برای شکست حرارتی نمک CHMT-NTO.H₂O پیشنهاد کرد. مقایسه گرمناگشت DSC بین این نمک و NTO خالص نشان می‌دهد که مرحله اصلی تجزیه حرارتی نمک CHNT-NTO حدود °C ۵۰ نسبت به NTO کاهش یافته است.

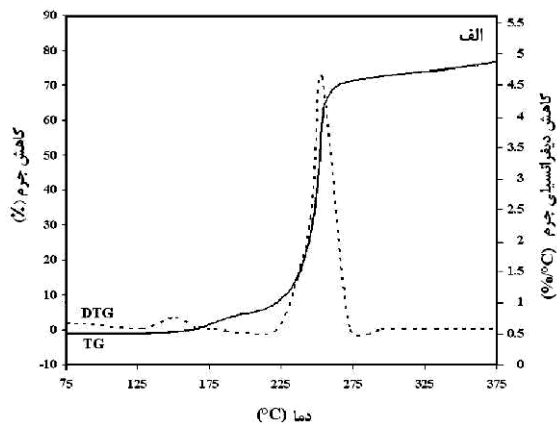
۳-۳- بررسی گرمناگشت‌های TG - DTG و DSC نمک

DMGu-NTO

رفتار حرارتی نمک DMGu-NTO، توسط گرمناگشت‌های TG-DTG (شکل ۳-الف) و DSC (شکل ۳-ب) نشان داده شده است. در گرمناگشت TG - DTG نمک DMGu-NTO دو مرحله کاهش جرم مشاهده می‌گردد.



ب



الف

شکل ۳- الف) گرمناگشت TG-DTG (ب) گرمناگشت DSC نمک DMGu-NTO در سرعت حرارت‌دهی °Cmin⁻¹ ۲۰.

DEGu-NTO مقداری پیچیده تر از گرمانگاشت نمک‌های قبلی است به نحوی که نمی‌توان به مانند قبل مقایسه دقیقی داشت. با این وجود مرحله اصلی تجزیه حرارتی این نمک نیز در دامنه‌ی دمایی °C ۲۴۰-۲۰۰ قرار داشته و کاهش بین °C ۷۵-۳۵ را نسبت به دمای تجزیه NTO خالص نشان می‌دهد.

۳-۵- بررسی گرمانگاشت‌های DSC و TG-DTG نمک SC-NTO

NTO

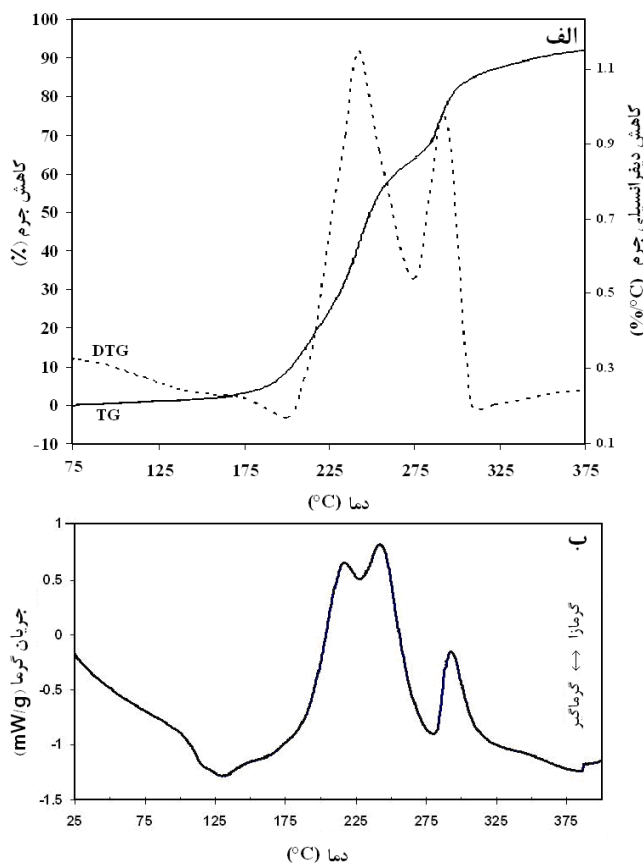
گرمانگاشت‌های ارائه شده در شکل ۵ رفتار حرارتی نمک SC-NTO را نشان می‌دهند. همان‌طور که در گرمانگاشت TG-DTG (شکل ۵-الف) مشخص است، در تا دمای حدود °C ۱۸۰ تغییر وزن محسوسی مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان ظهور پیک گرماگیر ظاهر شده در گرمانگاشت DSC در دمای °C ۱۳۰ را به ذوب نمک نسبت داد.

۳-۴- بررسی گرمانگاشت‌های TG - DTG و DSC نمک DEGu-NTO

NTO

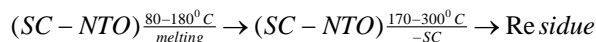
شکل ۴ رفتار حرارتی نمک DEGu-NTO را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود، هیچ شکستی در گرمانگاشت TG-DTG مشاهده نمی‌شود بنابراین پیک گرماگیر ظاهر شده در منحنی DSC (شکل ۴-ب) در دمای حدود °C ۱۳۰ می‌تواند مربوط به ذوب نمک DEGu-NTO باشد. از طرف دیگر دو مرحله کاهش جرم مشخص در گرمانگاشت-TG DTG (شکل ۴ الف) مشاهده می‌شوند که به ترتیب به صورت پیکی دو شاخه در دماهای °C ۲۱۷/۱۳ و °C ۲۴۲/۴ و یک مرحله گرمازای دیگر با یک پیک در دمای °C ۲۹۲/۵۳ در گرمانگاشت DSC مربوطه تطابق دارند. محاسبات نشان می‌دهند که مرحله اول کاهش جرم به حذف مولکول DEGu و مرحله دوم به تجزیه NTO با حذف جرمی معادل با NO مطابقت دارند. براساس این داده‌ها می‌توان مکانیسم تجزیه‌ای مطابق با رابطه (۳) برای شکست حرارتی نمک دی‌اتیل‌گوانیدین NTO پیشنهاد کرد. گرمانگاشت DSC برای نمک

رابطه (۳)



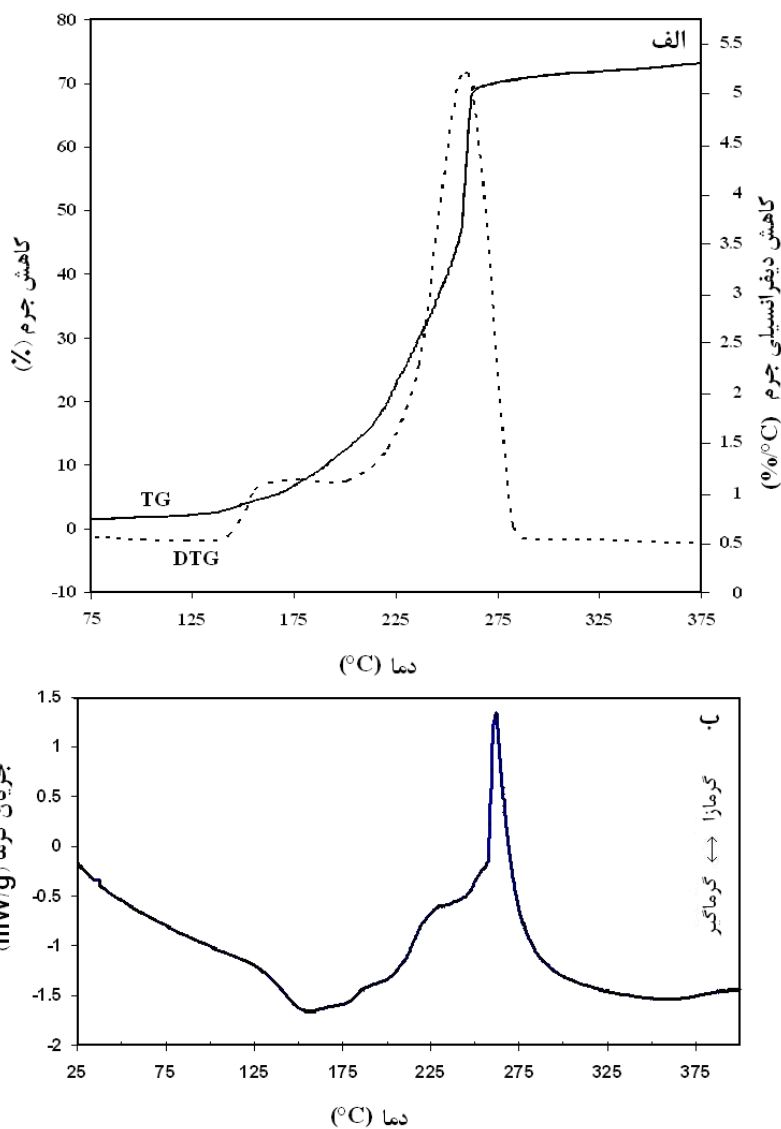
شکل ۴-الف) گرمانگاشت TG-DTG (ب) گرمانگاشت DSC نمک DEGu-NTO در سرعت حرارت‌دهی °Cmin⁻¹ ۲۰.

رابطه (۴)



مقایسه گرماتگاشت DSC برای نمک SC-NTO با سایر نمک‌های آمین مورد مطالعه در این تحقیق نشان می‌دهد که کمترین کاهش پایداری در تجزیه حرارتی مربوط به این نمک بوده و تنها کاهش دمایی حدود ۱۰ °C نسبت به دمای تجزیه NTO خالص از خود نشان می‌دهد.

با ادامه حرارت دهی، کاهش جرم قابل ملاحظه‌ای در گرماتگاشت TG-DTG (۳/۶۵٪) مشاهده می‌گردد که با پیگ گرمایزای نمایان شده در شکل ۵-ب تطابق دارد. محاسبات مربوط به کاهش وزن نمونه نشان می‌دهند که تجزیه نمک SC-NTO در این مرحله با حذف مولکول سمی کاربازید از ساختار نمک همخوانی دارد. بنابراین مشاهدات، می‌توان مکانیسم تجزیه‌ای مطابق با رابطه (۴) برای شکست حرارتی نمک سمی کاربازید SC-NTO پیشنهاد کرد:



شکل ۵- الف) گرماتگاشت TG-DTG ب) گرماتگاشت DSC نمک SC-NTO در سرعت حرارت‌دهی ۲۰ °Cmin⁻¹.

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی بدست آمده از شکست حرارتی نمک‌های آمین NTO.

R	logA(s ⁻¹)	E(kJ/mol)	روش	دمای پیک (°K)	نام ترکیب
۰/۹۹۱۸	۷/۷۸	۷۹/۹۷۵	آگراوال	۵۳۴/۹۵	SC-NTO
۰/۹۹۱۸	۸/۰۵	۷۹/۹۷۵	انتگرال معمولی		
۰/۹۹۳۸	۸/۳۷	۸۴/۳۵۱	ساتاوا-سستاک		
۰/۹۷۵۰	۸/۲۲	۹۵/۷۷۷	آگراوال	۴۹۶/۲۳	CHMT-NTO
۰/۹۷۵۰	۷/۶۰	۹۵/۷۷۷	انتگرال معمولی		
۰/۹۷۲۸	۷/۹۶	۷۶/۱۴۸	ساتاوا-سستاک		
۰/۹۸۶۲	۷/۳۸	۷۵/۳۴۳	آگراوال	۵۲۶/۶۹	DMGu-NTO
۰/۹۸۶۲	۸/۲۲	۷۵/۳۴۳	انتگرال معمولی		
۰/۹۸۸۹	۸/۰۱	۷۹/۸۸۵	ساتاوا-سستاک		
۰/۹۸۱۶	۷/۵۲	۷۶/۶۴۴	آگراوال	۵۱۵/۵۵	DEGu-NTO
۰/۹۸۱۶	۸/۰۶	۷۶/۶۴۴	انتگرال معمولی		
۰/۹۹۰۲	۷/۹۱	۷۴/۲۵۸	ساتاوا-سستاک		

در سینتیک غیر همدماست و مدل‌های متفاوتی برای محاسبه آن در منابع علمی گزارش شده است که با توجه به شرایط آزمایش و مکانیسم احتمالی واکنش‌ها قابل استفاده هستند [۲۱].

برای محاسبه پارامترهای سینتیکی (انرژی فعالسازي (Ea) و ثابت آرنیوس (A) نمک‌های آمین NTO می‌توان از روشها و مدل‌های مختلفی که در منابع علمی پیشنهاد شده است استفاده کرد. معمولاً برای دستیابی به نتایج صحیح‌تر، بررسی رفتار حرارتی مواد در چند سرعت حرارت دهی مختلف الزامی است. با این حال مدل‌های مختلفی نیز وجود دارند که با تقریب قابل قبول و تنها با استفاده از یک سرعت حرارت دهی می‌توان از آنها برای تعیین پارامترهای سینتیکی بهره گرفت. به عنوان مثال ژائو^۲ و همکاران پارامترهای سینتیکی تجزیه حرارتی نمک هیدرازین NTO را با چند مدل مختلف بر اساس یک سرعت حرارت دهی و دو مدل بر مبنای چند سرعت حرارت دهی محاسبه کردند و نشان دادند که تفاوت چندانی بین پارامترهای سینتیکی بدست آمده با این روشها وجود ندارد [۱۲].

در این قسمت با استفاده از سه معادله آگراوال^۳، ساتاوا-سستاک^۴ و انتگرال معمولی^۵ (معادلات ۱-۹) و در گستره درجه تبدیل (α) ۰/۱۰-۰/۹۹ با استفاده از تابع مکانیسم G(α)=[-ln(1-α)]^{2/5} از معادله آوامو-ایروسی اف پارامترهای سینتیکی محاسبه شده و با یکدیگر مقایسه شده‌اند [۱۳ و ۱۴].

$$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln[AR/\beta E][1 - 2(RT/E)]/[1 - 5(RT/E)^2] - E/RT \quad (۹)$$

۳-۶- سینتیک شکست حرارتی نمک‌های آمین NTO

معمولاً، سینتیک فرایندها را می‌توان با معادله (۵) توصیف کرد. تابع f(α) به مدل سینتیکی بکار گرفته شده (مکانیسم واکنش) وابسته است. همچنین این تابع و ثابت سرعت (k)، هر دو به زمان و درجه واکنش وابسته هستند و وابستگی دمایی ثابت سرعت توسط معادله آرنیوس (۶) توصیف می‌شود [۲۱].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (۵)$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (۶)$$

در این معادلات A فاکتور پیش تعریف^۱ یا ثابت آرنیوس، Ea انرژی فعالسازي، R ثابت گازها و T دما و α درجه تبدیل می‌باشند. هنگامی که از یک سرعت ثابت (β) برای حرارت دهی استفاده می‌شود یعنی (dT=βdt)، با ترکیب معادلات (۵) و (۶) رابطه (۷) بدست می‌آید:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (۷)$$

$$G(\alpha) \cong \frac{AE_a}{\beta R} \cdot p(x) \quad (۸) \text{ حاصل انتگرال معادله (۷)}$$

انتگرال معادله (۷) موجب به دست آمدن رابطه (۸) می‌گردد که در آن تابع G(α) نشان‌دهنده تابع سینتیکی بوده و A، Ea، R، β و پارامترهایی مستقل از دما هستند. تعیین و محاسبه صحیح تابع p(x) مسئله‌ای معمولی

2- Zhao

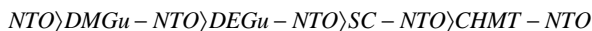
3- Agrawal

4- Satava-Sestak

5- Ordinary-integra

1- Pre-exponential factor

با توجه به داده‌های بدست آمده از محاسبه گرمای تجزیه، می‌توان ترتیبی به صورت زیر برای NTO و نمک‌های آمین آن در نظر گرفت.



داده‌های حاصل از بررسی رفتار حرارتی نمک‌های آمین NTO بیانگر پتانسیل بالقوه این ترکیبات به عنوان مولد گاز و افزودنی در پیشراندهای جامد و کامپوزیتی می‌باشد. به بیان دیگر درصد بالای نیتروژن در این ترکیبات نسبت به RDX، پایداری حرارتی و حساسیت به ضربه مناسب آنها این نمک‌ها را به عنوان ترکیبات جدیدی که می‌توانند در بهبود فرمولاسیون پیشراندهای تفنگی موثر باشند قابل توجه می‌سازد [۱۶]. همچنین دمای تجزیه پایین برخی نمک‌های فلزی NTO آنها را به عنوان اصلاح کننده‌های بالستیکی موثرتری نسبت به سایر ترکیبات مشابه برای پیشراندهای کامپوزیتی مطرح ساخته است [۲۲]. تنوع دمای تجزیه حرارتی نمک‌های آمین NTO می‌تواند آنها را به ترکیبات بالقوه مفیدی برای استفاده در فرمولاسیون پیشراندها به عنوان مواد افزودنی موثر بر خواص بالستیکی مبدل سازد.

مراجع

- [1]. Storm, C. B.; Stine, J. R.; Kramer, J. F.; "Sensitivity Relationship in Energetic Materials in Chemistry and Physics of Energetic Materials."; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- [2]. Cook, M. A.; Mayfield, E. B.; Patridge, W. S.; "Reaction Rates of Ammonium Nitrate in Detonation"; J. Phys. Chem. Vol. 59, pp 675-680, 1975.
- [3]. Cook, M. A.; Horsley, G. S.; Patridge, W. S.; Ursenbach, W.O.; "Velocity - Diameter and Wave Shape Measurements and the Determination of Reaction Rates in TNT"; J. Chem. Phys.; Vol. 60, pp. 24-31, 1956
- [4]. Zeman, S.; "Kinetic Data from Low-Temperature Thermolysis in the Study of the Microscopic Initiation Mechanism of the Detonation of Organic Polynitro Compounds"; Thermochem. Acta, Vol. 49, pp 219-246, 1981.
- [5]. Zeman, S.; Dimur, M.; Truchilk S.; "The Relationship Between Kinetic Data of the Low-Temperature Thermolysis and the Heats of Explosion of Organic Polynitro Compounds" Thermochem. Acta, Vol. 78, pp. 181-209, 1984.
- [6]. Zeman, S.; "The Relationship Between Differential Thermal Analysis Data and the Detonation Characteristics

$$\log[G(\alpha)] = \log(A_0 E_0 / \beta R) - 2.315 - 0.4567 E_0 / RT \quad (10)$$

$$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln[(AR/\beta E)(1 - 2RT/E)] - E/RT \quad (11)$$

در این معادلات α درجه تبدیل، R ثابت عمومی گازها، T دمای پیک گرمای هر نمک برحسب درجه کلوین، β سرعت حرارت‌دهی، $f(\alpha)$ و $G(\alpha)$ به ترتیب تابع مدل دیفرانسیلی و تابع مدل انتگرالی هستند. نتایج حاصل از این محاسبات پارامترهای سینتیکی برای نمک‌های آمین مورد آزمایش در جدول ۱ خلاصه شده است. مقادیر به دست آمده در جدول ۱ نشان می‌دهد که انرژی فعالسازی واکنش‌های گرمای برای تجزیه نمک‌های NTO پایین است و موید این مطلب است که واکنش شکست حرارتی نمک‌ها در محدوده دمایی 350°C - 200°C به آسانی صورت می‌گیرند.

۳-۷- تعیین گرمای تجزیه^۱ (آنتالپی تجزیه) نمک‌های آمین

NTO

سطوح زیر منحنی در گرمانگاشت‌های DSC با اثرات گرمایی که نمونه در اثر قرار گرفتن در معرض برنامه کنترل شده حرارتی از خود نشان می‌دهد، متناسب است. از آنجایی که سطح زیر پیک گرمای برابر با آنتالپی واکنش یا گرمای تجزیه است، با تعیین سطح زیر پیک، مقادیر آنتالپی یا گرمای تجزیه را برای هر نمک قابل محاسبه است. این مقادیر برای نمک‌های سمی کاربازید، سیکلوگزامتیلن تترآمین دی‌متیل‌گوانیدین و دی‌اتیل‌گوانیدین NTO به ترتیب $101/44$ (J.g^{-1})، $25/08$ (J.g^{-1}) و $106/08$ (J.g^{-1}) و $101/86$ (J.g^{-1}) بدست آمده‌اند.

۴- نتیجه‌گیری

دانستن اطلاعات تجزیه‌ای، مکانیسم انفجاری و حرارتی مواد منفجره نقش مهمی در کاربردهای نظامی آنها دارد. با توجه به اینکه در گرمانگاشت DSC برای NTO خالص، پیک گرمای در دمای 273°C و در گرمانگاشت‌های DSC هر چهار نمک آن، دمای تجزیه کمتر از این مقدار مشاهده شد، نتیجه گرفته می‌شود که NTO هنگامی که با این چهار آمین واکنش می‌دهد در برابر گرما ناپایدارتر شده، زیرا دمای تجزیه شدن آن بصورت نمک آمین از دمای تجزیه شدن NTO خالص کمتر است. نتایج محاسبات انرژی فعالسازی نیز این گفته را تأیید می‌کند. ترتیب انرژی فعالسازی برای NTO و نمک‌های آمین آن بصورت زیر بدست آمده‌اند:



1- Decomposition heat

- [15]. Becuwe, A. Delclos, A. "Low Sensitivity Explosive Compounds for Low Vulnerability Warheads". Propellants, Explos. Pyrotech.; Vol. 18, pp. 1-10, 1993.
- [16]. Najafi M.; Moghimi A.; Momenian H.; Rashidzadeh M.; "New 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) Salts Synthesized from Amines", J. Energ. Mater.; Vol. 2, pp. 3-12, 2008, (in Iran).
- [17]. Brill T. B.; Zhang T. L. Tappan B. C.; "Thermal Decomposition of Energetic Materials 74. Volatile Metal Isocyanates from Flash Pyrolysis Metal-NTO and Metal-Picrate Salts and an Application Hypothesis"; Combust. Flame, Vol. 121, pp. 662-670, 2000.
- [18]. Singh, G.; Kapoor, I. P. S.; Tiwari, S. K. Felix P. S.; "Studies on Energetic Compounds Part 16. Chemistry and Decomposition Mechanisms of 5-Nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (NTO)"; J. Hazard. Mater.; Vol. B81, pp. 67-82, 2001.
- [19]. Singh, G.; Kapoor, I. P. S.; Felix P. S.; "Studies on Energetic Compounds Part 23: Preparation, Thermal and Explosive Characteristics of Transition Metal Salts of 5-Nitro-2,4-Dihydro-3H-1,2,4-Triazole-3-One (NTO)", Propellants, Explos.; Pyrotech.; Vol. 27, pp. 16-22, 2002.
- [20]. Xu, K.; Ma, H.; Song, J.; Huang, J.; Ren, Y.; Hu, R.; "The Non-isothermal Decomposition Kinetics of NaNTO·H₂O and the Relationship Between its Structure and Properties", J. Chin. Chem. Soc. Vol. 54, pp. 277-284, 2007.
- [21]. Šesták, J.; "Thermal analysis, Part D: Thermophysical Properties of Solids, Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis."; 1984.
- [22]. Kulkarni, P. B.; Purandare, G. N, Nair, J. K. Talawar, M. B, Mukundan, T.; Asthana, S. N, "Synthesis, Characterization, Thermolysis and Performance Evaluation Studies on Alkali Metal Salts of TABA and NTO" J. Hazard. Mat. Vol. A119, pp. 53-61, 2005.
- of Polynitroaromatic Compounds" Thermochemica Acta, Vol. 41, pp. 199-212, 1980.
- [7]. Zeman, S.; "Thermal Stabilities of Polynitroaromatic Compounds and Their Derivatives"; Thermochem. Acta, Vol. 31, pp. 269-286, 1979.
- [8]. Smith, M. W.; Cliff, M. D.; "NTO-Based Explosive Formulations."; Report No. DSTO-TR-0796, 1999.
- [9]. Song, J.; Huang, J.; Ma, H.; Hu, R.; "Thermal Decomposition Mechanism and Thermodynamic Properties of [Ni(H₂O)₆](NTO)₂·2H₂O" Thermochem. Acta, Vol. 416, pp. 39-42, 2004.
- [10]. Ma, H.; Song, J.; Xiao, H.; Hu, R.; Wang, H.; Jin, P.; Wang, Y.; "Non-isothermal Kinetics of the Dehydration Reaction of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one Rubidium and Cesium Complexes", J. Hazard. Materials, Vol. 128, pp. 116-121, 2006.
- [11]. Gao S.; Hu, M.; Xia, S. Yue T.; Yu, K.; "Study on crystal structure and thermal behavior of Cs(NTO)·H₂O". J. Mol. Struct.; Vol. 644, pp. 181-186, 2003.
- [12]. Yi, J.; Zhao, F.; Gao, H.; Xu, S.; Wang, M.; Hu, R.; "Preparation, Characterization, Non-isothermal Reaction Kinetics, Thermodynamic Properties, and Safety Performances of High Nitrogen Compound: Hydrazine 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one complex", J. Hazard. Mater.; Vol. 153, pp. 261-268, 2008.
- [13]. Ma, H.; Song, J.; Hu, R.; Zhai, G.; Xu, K.; Wen, Z.; "Molecular Structure, the Quantum Chemical Investigation and the Thermal Behavior of the Dimethylamine Salt of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, (CH₃)₂NH₂·C₂N₄O₃H₂"; J. Mol. Struct. (Theochem), Vol. 678, pp. 217-222, 2004.
- [14]. Singh, G.; Kapoor, P. S. I.; Mannan S. M.; Tiwari, S. K.; "Studies on Energetic Compounds Part XI: Preparation and Thermolysis of Polynitro Organic Compounds", J. Hazard. Mater.; Vol. A 68, pp. 155-178, 1999.