

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر سنتز Nitro-HTPB

حمیدرضا قاینی^{۱*}، هادی ابوسعیدی^۲، سید هادی معتمد شریعتی^۳

۱- استادیار ۲- دانشجوی دکتری ۳- کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۱/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۲۶)

چکیده

نیترودار کردن آلکن‌ها به دلیل ماهیت غیراشباع آن‌ها و قابلیت سنتز گسترده وسیعی از ترکیبات C-نیترو آلیفاتیک از اهمیت ویژه‌ای در حوزه مواد پراثری برخوردار است. با توجه به اهمیت سنتز این ترکیبات، استفاده از واکنشگر نیتریل یدید به عنوان روشی ملایم، ارزان و بی‌خطر جهت نیترودار کردن HTPB به عنوان یک پیش پلیمر غیراشباع در این مقاله مورد مطالعه قرار گرفت. جهت بهینه‌سازی شرایط واکنش، پارامترهای مؤثر بر سنتز Nitro-HTPB از قبیل مقدار واکنشگر، مقدار حلال، دما و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر هر یک از پارامترهای مذکور بر میزان نیتره شدن و راندمان محصولات بررسی شد. مشاهده شد که پارامتر حلال از نظر کمیت و کیفیت آن تأثیر بسزایی در راندمان محصول دارد. در این راستا مدت زمان ۲۴ ساعت و دمای محیط به عنوان شرایط بهینه در این واکنش در نظر گرفته شدند. در نهایت جهت مطالعه تأثیر محتوای نیترودار بر فرایند رفتار حرارتی محصولات از روش وزن سنجی حرارتی (DSC) بهره گرفته شد. مشاهده شد که با افزایش محتوای نیترودار محصولات، گرمای حاصل از تجزیه افزایش و پایداری حرارتی کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: نیترودار کردن، پیش پلیمر Nitro-HTPB، واکنشگر نیتریل یدید، گرماسنجی پویشی افتراقی.

Optimization of the Effective Parameters on the Synthesis of Nitro-HTPB

H. Ghayeni*, H. Abusaidi, S. H. Motamed Shariati

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 1/30/2015, Accepted: 6/16/2015)

Abstract

Nitro functionalization of alkenes has particular importance in the field of energetic materials due to unsaturated nature and the ability to synthesize a wide range of C-nitro aliphatic compounds. Considering the importance of these compounds, the use of nitrile iodide as a mild, inexpensive and safe reagent to nitro functionalization of HTPB as an unsaturated prepolymer was studied in this paper. In order to optimization of the effective parameters on the synthesis of Nitro-HTPB, the proportional amounts of reactant, amount of solvent, temperature and reaction time were investigated and the effect of these parameters on the efficiency of nitro functionalized products was evaluated. It was observed that the kind and amount of solvent have a significant impact on the quality of product. In this regard, 24 hours of reaction time at room temperature were considered as optimal conditions. Finally, differential scanning calorimetry (DSC) method was used to study the effect of the amount of nitro group on the thermal behavior of the products. It was observed that by increasing the nitro group amount of products, thermal stability decreases and heat of decomposition increases.

Keywords: Nitro Functionalization, Nitro-HTPB Prepolymer, Nitrile Iodide Reagent, Differential Scanning Calorimetry.

۱- مقدمه

پیوندهای دوگانه در این ساختار، مقداری از خواص منحصر به فرد این پیش پلیمر کاهش یافته است [۱۹].

واکنش‌های افزایش شبه هالوژن‌ها^۳ به ترکیبات غیراشباع از نظر کاربردهای سینتیکی و مکانیسمی، اهمیت گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. شبه هالوژن‌ها مولکول‌های غیر آلی هستند که به دو دسته کلی PS-PS (مقارن) و PS-X (غیر مقارن) تقسیم می‌شوند. گروه PS، شبه هالوژنی مانند سیانید، تیوسیانات، نیترات و نیتریل است و گروه X یک هالوژن واقعی است. قابل ذکر است که این ساختارها در اکثر موارد پایدار نیستند و معمولاً در محیط به صورت درجا تشکیل شده و سپس مورد تجزیه و تخریب قرار گرفته و در نتیجه می‌توانند به عنوان حد واسط در واکنش‌های آلی عمل کنند [۲۰].

واکنشگر نیتریل یدید^۴ برای اولین بار در سال ۱۹۳۲ توسط برچنیت^۵ معرفی شد و تا سال ۱۹۶۴ چندان مورد توجه شیمی‌دانان قرار نگرفت. کاربردپذیری سینتیکی و شرایط ملایم کاربرد این واکنشگر در ابتدا توسط هسنر و همکارانش مورد توصیف قرار گرفت. پس از آن مواردی از استفاده این واکنشگر در واکنش با مشتقات کربوهیدرات غیراشباع گزارش شد. به هر حال کاربرد نیتریل یدید به صورت جامع و کلی همچنان مورد تحقیق و بررسی قرار نگرفته است. واکنشگر نیتریل یدید به‌طور عمده توسط واکنش نیتريت نقره یا سدیم نیتريت باید تولید می‌شود. به لحاظ نظری این واکنشگر قابلیت هترولیز دوگانه به یون‌های NO_2^+ و I^- یا یون‌های I^+ و NO_2^- و همچنین قابلیت همولیز به رادیکال‌های آزاد I و NO_2 را دارد. در مورد آزاد شدن یون‌های NO_2^+ و I^- ساختار واکنشگر به صورت INO_2 و در مورد آزاد شدن یون‌های I^+ و NO_2^- ساختار واکنشگر به صورت INO_2 در نظر گرفته شده است [۲۱-۲۳].

ناپایداری ترکیب نیتریل یدید را به قطبش‌پذیری بالای ید در مقایسه با نیتريت نسبت داده‌اند که منجر به ناپایداری پیوند نیتروژن-هالوژن در ساختار این ترکیب می‌شود. مکانیسم دقیق عملکرد این واکنشگر در واکنش‌های آلی همچنان مورد تردید است. هسنر و همکارانش با تکیه بر اطلاعات به دست آمده از شیمی فضایی و مکان گزینی افزایش این واکنشگر به الفین‌ها و مطالعه واکنش نیتريت نقره و ید بر روی ترکیب ۲-کلستن^۶ به عنوان واکنش مدل، مکانیسمی درباره عملکرد این واکنشگر ارائه دادند. مطالعات انجام شده به این واقعیت اشاره دارد که شبه هالوژن فوق‌الذکر از طریق حد واسط یدونیوم نیتريت (INO_2) که منجر به آزاد شدن آزاد شدن یون‌های I^+ و NO_2^- می‌شود، تبعیت نکرده است و در نتیجه ساختار حد واسط سه عضوی یدونیوم تشکیل نشده است. بنابراین واکنش از طریق تشکیل حد واسط نیتریل یدید که منجر به آزاد شدن یون‌های NO_2^+ و I^- می‌شود، انجام گرفته است. همچنین واکنش مکان گزین نیتريت نقره و ید با استایرن نتایج

رزین HTPB به عنوان یک بایندر خنثی و یکی اجزای پیش‌رانه‌های قابل پخت و ریخته‌گری شناخته شده است. این پیش پلیمر خواص فیزیکی عالی از قبیل دمای انتقال شیشه‌ای پایین، خواص الاستیکی و کشسانی بالا در مراحل بعد از پخت و همچنین پایداری شیمیایی بالایی را از خود نشان داده است. ساختار هیدروکربنی و گرانیوی پایین HTPB آن را به عنوان یک بایندر نویدبخش در پیش‌رانه‌ها و مواد منفجره پلیمری مبدل کرده است [۱-۵].

این پیش پلیمر با وجود تمامی خواص منحصر به فرد یادشده، از لحاظ انرژی خنثی است. هر چند حضور پیوندهای دوگانه الفینی در ساختار HTPB عامل اصلی در ایجاد خواص مکانیکی رزین است، وجود این پیوندها موجب تسریع فرایند کوهلت در اثر واکنش با اکسیژن، ازن و نور می‌شود. از دیگر نقاط ضعف این پیش پلیمر می‌توان به ناسازگاری این بایندر با اکسیدکننده‌های قوی و از همه مهم‌تر پایین بودن آنتالپی تشکیل آن اشاره کرد. از طرفی به دلیل عدم حضور گروه‌های انرژی‌زا (عمدتاً گروه‌های نیترو) در ساختار بایندر، میزان امتزاج‌پذیری و سازگاری این بایندر با اجزاء کمکی پراثرژی مانند عوامل پیوندی^۱ و نرم‌کننده‌های پراثرژی کم بوده و لذا استفاده از نرم‌کننده و عامل پیوندی خنثی به کاهش سطح انرژی فرمولاسیون پیش‌رانه منجر می‌گردد [۶-۸].

بنابراین در دهه‌های اخیر سنتز بایندرهای پراثرژی^۲ گسترش پیدا کرده است. به هر حال استفاده از این پلیمرهای پراثرژی با محدودیت‌هایی از قبیل عدم حفظ خواص مکانیکی بعد از مراحل پخت، کاهش پذیرش ظرفیت بار جامد و نداشتن سازگاری مناسب با دیگر اجزای فرمولاسیون پیش‌رانه همراه است. بنابراین آشکار و بدیهی است که تاکنون تلاش‌هایی جهت افزایش سطح انرژی این پیش پلیمر خنثی صورت گرفته است [۹-۱۲].

امروزه اکثر مواد منفجره تجاری و نظامی با کاربرد گسترده دارای گروه عاملی نیترات‌استر، نیتروآمین یا نیتروآروماتیک هستند، زیرا این گروه‌های عاملی با واکنشگرهای ارزان و در دسترس مانند مخلوط اسیدها (مخلوط سولفوریک اسید و نیتريك اسید) به راحتی در ترکیبات وارد می‌شوند. نیترودار کردن آلکن‌ها به‌طور عمده شامل افزایش نیتريك اسید و مخلوط‌های آن، نیتروژن دی‌اکسید، دی‌نیتروژن پنتوکسید، نیتروژن اکسید یا دی نیتروژن تری اکسید و سایر عوامل نیتروکننده به پیوندهای غیراشباع آلکنی است [۱۳-۱۸].

از میان روش‌های متفاوت انرژی‌دار کردن HTPB، نیتراسیون آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که به دلیل تخریب زنجیره پیش پلیمر کنار گذاشته شد. بعدها نیتراسیون HTPB توسط دی نیتروژن پنتا اکسید انجام پذیرفت، اما در این روش به علت از بین رفتن تعدادی از

3- Pseudohalogens
4- NO_2I
5- Birchenbath
6- 2-Cholestene

1- Bonding Agent
2- GAP, PGN, Poly-AMMO, Poly-BAMO, Poly-NIMMO

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

HTPB مورد استفاده در این تحقیق با جرم مولکولی عددی ۲۵۸۶ گرم بر مول بود که توسط کروماتوگرافی ژل تراوایی^۳ اندازه‌گیری شده است و عدد هیدروکسیل ۳۸ میلی‌گرم پتاسیم هیدروکسید بر میلی‌گرم از کشور چین تهیه شد. سدیم نیتريت، سدیم تیوسولفات، ید از شرکت سیگما آلدريج و اتیلن گلیکول و اتیل استات از شرکت مرک تهیه شدند. طیف FT-IR نمونه با استفاده از دستگاه Bomem FTIR-Spectrophotometer در محدوده طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ به دست آمد. طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب با استفاده از دستگاه Bruker Spectrophotometer با فرکانس 500 MHz در حلال کلروفرم دوتره شده (CDCl_3) گرفته شد. رفتار ترموشیمیایی محصولات توسط دستگاه 1 METTLER -TGA/DSC TOLEDO ارزیابی شد. بوته جاگیری نمونه‌ها در این دستگاه از جنس آلومینیم بوده و نمونه‌ها تحت اتمسفر نیتروژن با سرعت جریان ۵۰ میلی-لیتر بر دقیقه قرار گرفتند. محدوده حرارت دهی از ۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس در سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه اعمال گردید. وزن تقریبی هر یک از نمونه‌ها ۵ میلی‌گرم است.

۲-۲- سنتز Nitro-HTPB

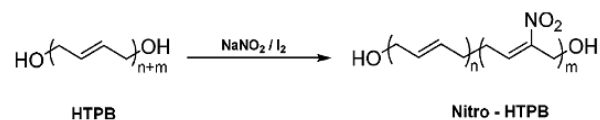
مقدار ۴ میلی‌مول (۱۰/۲ گرم) HTPB در مقادیر مشخص شده از حلال اتیل استات حل شد. سپس محلولی از مقادیر تعیین شده در جدول (۱) از سدیم نیتريت در ۶ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول و ۱۴ میلی‌لیتر آب تهیه شد و به محلول HTPB اضافه گردید. ظرف واکنش به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس مقادیر مشخص از ید مطابق جدول (۲) به تدریج طی ۱۵ دقیقه اضافه گردید. پس از اتمام واکنش، مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ درصد سدیم تیوسولفات به محلول واکنش اضافه شده و هم خورد تا فرایند ید زدایی به خوبی صورت پذیرد. ظرف واکنش به مدت ۲۴ ساعت در محل ثابت و بدون حرکت قرار گرفت تا دو فاز آلی و یک فاز آبی تشکیل شود. فاز آلی فوقانی دکانته و جدا شد و توسط محلول بی‌کربنات سدیم و نمک شسته شده و در نهایت با اعمال خلأ، حلال زدایی گردید. محصول به دست آمده توسط متانول شسته و خالص شد و در نهایت محصول قرمز قهوه‌ای Nitro-HTPB به دست آمد. شناسایی رزین توسط آزمون‌های FT-IR و $^1\text{H NMR}$ انجام پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی رزین Nitro-HTPB

رزین Nitro-HTPB در طیف FT-IR دو پیک شاخص مربوط به گروه نیتروی متصل به کربن غیراشباع را در نواحی 1336 cm^{-1} و 1521 cm^{-1} نشان می‌دهد (شکل ۲). پیک پهن مشاهده شده در ناحیه 3434 cm^{-1}

به دست آمده را مورد تأیید قرار داده است. افزایش NO_2 به فرم رادیکالی نیز در برخی از واکنش‌ها که تشکیل حد واسطه کربوکاتیونی مطلوب نیست، مورد تأیید است. بطوریکه با افزایش مقداری اکسیژن به محیط، واکنش متوقف گردیده است. مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی ون دن برگ^۱ و ترو^۲ بر روی ترکیب مجدد اتم‌های ید در مخلوط گازهای نیتروژن دی‌اکسید و آرگون، وجود حد واسطه نیتریل یدید را به اثبات رسانده است. بنابراین روش ذکر شده یعنی واکنش سدیم نیتريت و ید با آلکن‌ها در مخلوط حلال‌های اتیل استات (یا اتر)، آب و اتیلن گلیکول (یا پروپیلن گلیکول)، یک روش سینتیکی و عملی جهت تهیه نیتروآلکن‌های مزدوج است. این روش سنتزی، شیوه‌ای مؤثر است که امکان واکنش تک ظرف و بدون دخالت باز را امکان پذیر می‌سازد [۲۷-۲۴]. با توجه به خواص ذکر شده برای واکنشگر نیتریل یدید و کاربرد مؤثر و سودمند آن در نیترودار کردن الفین‌ها، اخیراً روشی مناسب، ارزان و تقریباً راحت برای نیترو عامل‌دار کردن پیش پلیمر HTPB با سدیم نیتريت و ید طی یک واکنش همزمانی و تک ظرف با حفظ خواص منحصربه‌فرد این پیش پلیمر گزارش شده است. محصول Nitro-HTPB به دست آمده از پایداری دمایی بالایی برخوردار است [۲۸]. شمای واکنش مذکور در شکل (۱) آورده شده است.



شکل ۱- نیترو عامل‌دار کردن HTPB با سدیم نیتريت و ید.

با به کارگیری Nitro-HTPB در ساختار پیش‌رانه و مواد منفجره پلیمری می‌توان محتوای انرژی را به‌طور قابل توجهی افزایش داد. بطوریکه می‌دانیم تعداد و موقعیت پیوندهای سیس، ترانس و وینیلی منشاء خواص منحصربه‌فرد HTPB می‌باشند، لذا در این روش علاوه بر القاء ماهیت پرانرژی به آن، خواص فیزیکی و شیمیایی آن نیز تا حدود زیادی حفظ می‌شود. همچنین به دلیل وجود گروه‌های قطبی نیترو در ساختار Nitro-HTPB، سازگاری و امتزاج پذیری با نرم‌کننده‌های پرانرژی افزایش می‌یابد، که یکی دیگر از مزیت‌های اساسی Nitro-HTPB بر HTPB است [۲۸].

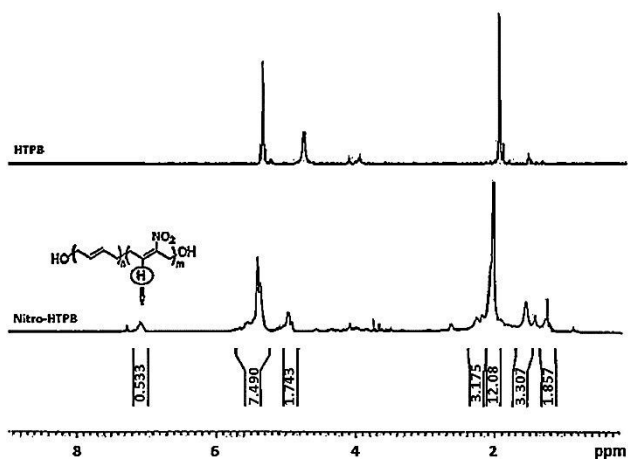
با توجه به اهمیت سنتز این ترکیب، استفاده از واکنشگر نیتریل یدید به عنوان روشی ملایم، ارزان و بی‌خطر جهت نیترو عامل‌دار کردن HTPB در این مقاله مورد مطالعه قرار گرفت [۲۸]. پارامترهای مؤثر در سنتز Nitro-HTPB بهینه شده است و تأثیر هر یک از پارامترها بر راندمان و میزان نیترو شدن مورد بررسی تجربی قرار گرفته است.

3- Gel Permeation Chromatography (GPC)

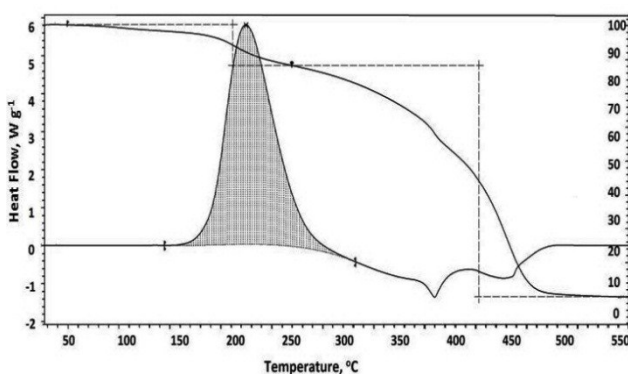
1- Van Den Bergh

2- Troe

تجربی قرار گرفتند. تأثیر هر یک از این عوامل به طور جداگانه بر میزان نیترو شدن و راندمان محصولات مورد مطالعه قرار گرفته است، که در ادامه به آن‌ها پرداخته خواهد شد. راندمان محصول Nitro-HTPB بدست آمده بر اساس اختلاف مقدار وزنی HTPB اولیه مورد استفاده، محاسبه شد. خلاصه نتایج به دست آمده در جداول (۲) و (۳) آورده شده است. در نهایت تأثیر محتوای نیترو بر فرایند تجزیه حرارتی محصولات با مقادیر متفاوت نیترو مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۳- طیف ^1H NMR محصول Nitro-HTPB ۱۷/۳٪

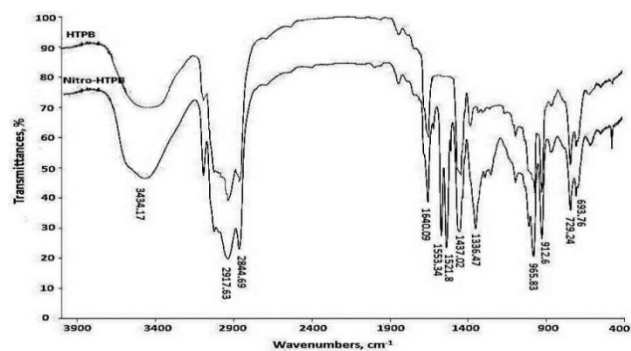


شکل ۴- منحنی TGA/DSC نمونه Nitro-HTPB ۱۷/۳٪ تحت حرارت دهی با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه.

۳-۱- اثر واکنشگر سدیم نیتريت

در این بخش تأثیر مقدار واکنشگر سدیم نیتريت بر میزان نیترو شدن و راندمان محصولات مورد بررسی قرار گرفته است. بطوریکه گفته شد، این واکنش از مکانیسم حد واسط نیتريت یدید که از واکنش بین دو واکنشگر سدیم نیتريت و ید به وجود می‌آید، تبعیت می‌کند. لذا بررسی کمی این دو واکنشگر، مهم و ضروری به نظر می‌رسد. بطوریکه ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار سدیم نیتريت، درصد نیترو شدن محصولات نیز افزایش می‌یابد (شکل ۵).

پیک مشاهده شده در ناحیه 1640 cm^{-1} به ترتیب حضور گروه‌های هیدروکسیل و آلکن را در ساختار محصول مورد تأیید قرار می‌دهند. طیف ^1H NMR ترکیب Nitro-HTPB در شکل (۳) آورده شده است. سیگنال مشاهده شده در ناحیه $\delta = 7/1\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های بتای بخش نیترو الفینی ساختار است. همچنین سیگنال مشاهده شده در ناحیه $\delta = 2/6\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های ناپوشیده آلیفاتیک می‌باشند، که در طیف HTPB دیده نمی‌شوند. تعداد تقریبی گروه‌های نیترو متصل به باندهای دوگانه مزدوج، از مقایسه سطح زیر پیک در ناحیه $\delta = 7/1\text{ ppm}$ که مربوط به پروتون‌های بتای بخش نیترو الفینی می‌باشند با سطح زیر پیک سایر پروتون‌های الفینی در محدوده $\delta = 4/8 - 5/6\text{ ppm}$ با استناد به روش ذکر شده در مرجع [۲۸] قابل محاسبه است که برای یکی از نمونه‌ها با محتوای نیترو ۱۷/۳٪ به دست آمد (شکل ۳). این مقدار به عنوان شاهد در نظر گرفته شد و محتوای نیترو سایر نمونه‌ها از طریق محاسبه سطح زیر پیک گرما نگاشت‌های DSC مربوطه به دست آمد و مشاهده گردید که با توجه به ماهیت انرژی‌تیک گروه‌های نیترو، ارتباط مستقیم و منطقی بین افزایش محتوای نیترو نمونه‌ها و افزایش سطح زیر پیک ترموگرام‌های DSC وجود دارد [۲۹].



شکل ۲- طیف FT-IR محصول Nitro-HTPB ۱۷/۳٪

۳-۲- مشخصه‌یابی رزین Nitro-HTPB

مشخصات رزین Nitro-HTPB سنتز شده از قبیل وزن مولکولی متوسط، گرانروی، دمای انتقال شیشه‌ای، عدد هیدروکسیل و درجه عاملیت در مقایسه با رزین HTPB بکار گرفته شده، در جدول (۱) آورده شده است. منحنی TGA/DSC محصول Nitro-HTPB با محتوای نیترو ۱۷/۳٪ تحت حرارت دهی با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در شکل (۴) آورده شده است.

۳-۳- بهینه‌سازی سنتز رزین Nitro-HTPB

به منظور بهینه‌سازی یک واکنش شیمیایی لازم است که کلیه عوامل و شرایط مؤثر بر انجام واکنش مورد بررسی قرار گیرند. در این واکنش مقدار واکنشگرهای سدیم نیتريت و ید، مقدار حلال اتیل استات، دما و زمان واکنش به عنوان چهار پارامتر اصلی و تأثیرگذار مورد بررسی

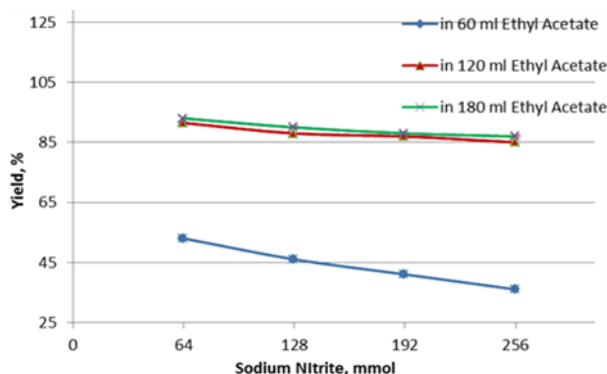
جدول ۱- مشخصات رزین HTPB و محصول Nitro-HTPB ۱۷/۳٪

نمونه	متوسط عددی وزن مولکولی (g mol ⁻¹)	گرانروی در 30 °C (Pa s ⁻¹)	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	محتوای هیدروکسیل (mg KOH per g)	درجه عاملیت (Eq mol ⁻¹)
HTPB	۲۵۸۶	۹/۴	-۷۳	۴۴/۷	۲/۲۲
Nitro-HTPB	۳۱۳۰	۲۳/۶	-۶۴	۳۳/۱	۱/۸۴

جدول ۲- نتایج به‌دست‌آمده از تأثیر پارامترهای مقدار واکنشگر و حلال بر میزان نیتره شدن ۴ میلی مول HTPB و راندمان محصول واکنش (زمان ۲۴ ساعت و دمای محیط).

واکنش	اتیل استات (ml)	سدیم نیتريت (mmol)	ید (mmol)	نیترو (%)	راندمان (%)
۱	۶۰	۶۴	۲۴	۱۲/۵	۵۳
۲	۶۰	۱۲۸	۴۸	۱۶/۲	۴۶
۳	۶۰	۱۹۲	۷۲	۱۷/۸	۴۱
۴	۶۰	۲۵۶	۹۶	۱۸/۶	۳۶
۵	۱۲۰	۶۴	۲۴	۱۰/۳	۹۱
۶	۱۲۰	۱۹۲	۷۲	۱۶/۸	۸۷
۷	۱۲۰	۲۵۶	۹۶	۱۷/۳	۸۶
۸	۱۸۰	۶۴	۲۴	۹/۴	۹۲
۹	۱۸۰	۱۹۲	۷۲	۱۵/۴	۸۸
۱۰	۱۸۰	۲۵۶	۹۶	۱۶/۹	۸۷

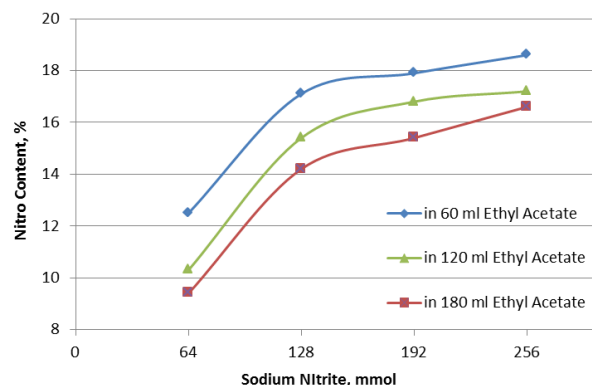
می‌رسد که این آغازگر زنجیره مولکول HTPB را فعال کرده و زمینه را جهت اتصال زنجیره‌ها به صورت طولی و عرضی مهیا می‌کند. بنابراین با اتصال و تجمع زنجیره‌های HTPB محصول جانبی با جرم مولکولی بالا در فاز آلی تحتانی تشکیل می‌شود، که به صورت یک جامد سفیدرنگ چگال و چسبناک جداسازی شده است. بنابراین کاهش راندمان محصول با افزایش مقدار ید به ایجاد محصول جانبی فوق و عملکرد ید به عنوان آغازگر مربوط می‌شود [۳۰-۳۳]. بطوریکه همراه با افزایش مقدار سدیم نیتريت راندمان محصول کاهش می‌یابد (شکل ۶).



شکل ۶- اثر مقدار واکنشگر سدیم نیتريت بر راندمان محصول.

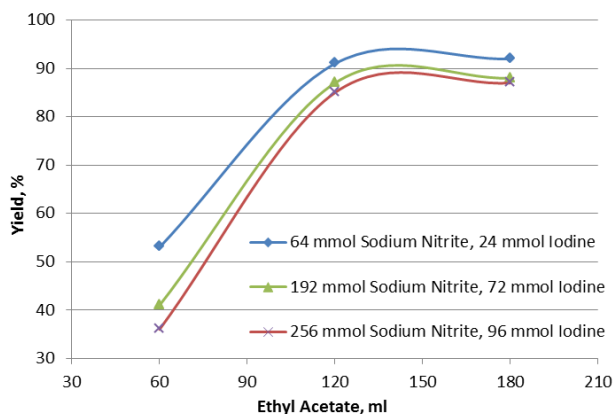
۲-۳- اثر حلال

در این قسمت از مقاله به تأثیر مقدار حلال اتیل استات بر میزان نیتره شدن و راندمان محصولات پرداخته شده است. برخلاف تأثیر پارامتر



شکل ۵- اثر مقدار واکنشگر سدیم نیتريت بر میزان نیتره شدن محصول.

این نکته قابل ذکر است که محدوده عمل این دو واکنشگر تا حد زیادی وابسته به مقدار حلال است که در بخش اثر حلال مورد بررسی قرار خواهد گرفت. مشاهده شده است که میزان نیتره شدن محصول در مقادیر کمتر از حلال به طور محسوسی بیشتر است. بطوریکه میزان نیتره شدن محصولات در مقادیر ثابت از سدیم نیتريت و ید در ۶۰ میلی لیتر از حلال اتیل استات به بیشترین مقدار خود و در ۱۸۰ میلی لیتر از این حلال به کمترین مقدار رسیده است. از طرف دیگر مشاهده شد که با افزایش مقادیر سدیم نیتريت و ید راندمان محصول با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. دلیل این مشاهده می‌تواند به ماهیت اثر و عملکرد واکنشگر ید برگردد. بطوریکه حضور ید در محیط واکنش به فرم یونی و رادیکالی آن را به یک آغازگر منحصربه‌فرد جهت انجام واکنش‌های پلیمریزاسیون زنجیری تبدیل می‌کند. چنین به نظر



شکل ۸- اثر مقدار حلال اتیل استات بر راندمان محصول.

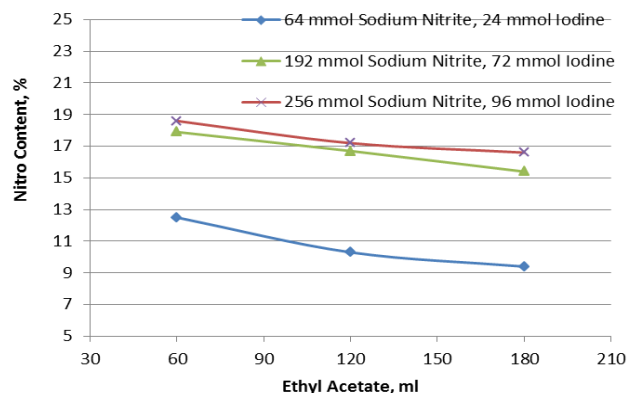
۳-۳- اثر زمان و دمای واکنش

در این واکنش تأثیر دما و زمان با ثابت گرفتن دیگر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. زمان واکنش در بازه‌های زمانی ۲۴ ساعته، ۴۸ ساعته، ۷۲ ساعته، ۹۶ ساعته و ۱۲۰ ساعته مورد مطالعه قرار گرفت و تأثیر آن بر میزان نیتروشدن و راندمان محصول بررسی شد. جالب توجه است که با افزایش زمان واکنش از ۲۴ ساعت به ۴۸ ساعت و مدت زمان‌های بالاتر، تغییر محسوس در بازده و محتوای نیترو محصول مشاهده نشد. اما با کاهش زمان واکنش از ۲۴ ساعت به مدت زمان‌های پایین‌تر، تغییر تقریباً محسوس در راندمان و میزان نیترو شدن محصولات مشاهده گردید. بطوریکه با کاهش زمان واکنش به ۱۲ ساعت راندمان محصول تقریباً به کمتر از نصف کاهش پیدا کرده است. بنابراین چنین استدلال می‌شود که واکنش در مدت زمان ۲۴ ساعت به طور کامل انجام شده است. دمای واکنش نیز در دو دمای صفر درجه سلسیوس و دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت و تقریباً هیچ‌گونه تأثیری بر راندمان و محتوای نیترو محصولات مشاهده نشد. بنابراین زمان ۲۴ ساعت و دمای محیط به عنوان دو پارامتر بهینه برای این واکنش در نظر گرفته شدند. در نتیجه در مقایسه با روش بکار گرفته شده در مقاله مرجع [۲۸]، زمان واکنش از ۹۶ ساعت به ۲۴ ساعت کاهش یافت و دمای واکنش نیز از دمای صفر درجه سلسیوس به دمای محیط ارتقاء یافت و به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شد (جدول ۳).

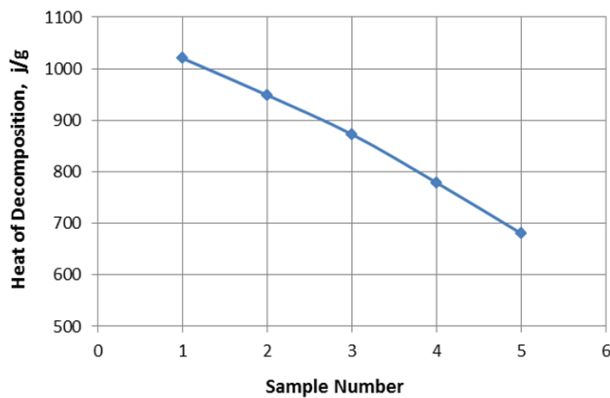
جدول ۳- نتایج حاصل از تأثیر پارامترهای زمان و دمای واکنش بر میزان نیترو شدن و راندمان محصول (در شرایط ۱۲۰ میلی‌لیتر اتیل استات و ۲۵۶/۹۶ میلی‌مول سدیم نیتريت / ید).

واکنش	زمان (h)	دما (°C)	نیترو (%)	راندمان (%)
۷	۲۴	r.t	۱۷/۳	۸۶
۱۱	۴۸	r.t	۱۷/۴	۸۵
۱۲	۲۰	r.t	۱۵/۸	۶۶
۱۳	۱۲	r.t	۱۱/۴	۴۲
۱۴	۲۴	.	۱۷/۱	۸۷
۱۵	۲۴	.	۱۷/۲	۸۶

قبلی یعنی غلظت واکنشگرهای سدیم نیتريت و ید، تأثیر پارامتر حلال بر میزان نیترو شدن محصول به‌طور قابل‌توجهی محسوس نیست و می‌توان اذعان نمود که اثر اصلی این پارامتر بر میزان راندمان محصول است. بطوریکه گفته شد، با افزایش میزان حلال از ۶۰ میلی‌لیتر به ۱۸۰ میلی‌لیتر در مقادیر ثابت از سدیم نیتريت و ید، نیترو شدن محصول تنها به میزان ۳ الی ۴ درصد کاهش یافته است (شکل ۷). دلیل این امر می‌تواند به کاهش غلظت واکنشگر با افزایش مقدار حلال برگردد. چنان‌که گفته شد اثر میزان حلال اتیل استات بر راندمان محصولات به خوبی محسوس است، بطوریکه با افزایش میزان حلال به میزان اندک راندمان محصولات به‌طور محسوس افزایش یافته است (شکل ۸). بنابراین با دو برابر شدن میزان اتیل استات در مقدار ثابتی از سدیم نیتريت و ید، راندمان محصول به بیش از دو برابر افزایش پیدا کرده است. به عنوان مثال با افزایش مقدار اتیل استات از ۶۰ میلی‌لیتر به ۱۲۰ میلی‌لیتر در مقدار ۱۲۸ میلی‌مول سدیم نیتريت و ۴۸ میلی‌مول ید، راندمان محصول از ۴۶٪ به ۸۸٪ افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که با افزایش حلال به مقادیر بالاتر از ۱۲۰ میلی‌لیتر، افزایش محسوس در راندمان محصول صورت نپذیرفته است. دلیل مشاهدات فوق نیز به کیفیت عملکرد آغازگر ید در حضور حلال مربوط می‌شود. بطوریکه در اثر افزایش قطبیت حلال، میزان فعالیت آغازگر یونی و رادیکالی به شکل‌های جفت یون، یون آزاد و رادیکال آزاد افزایش می‌یابد [۳۵ و ۳۴]. بنابراین با افزایش فعالیت آغازگر، واکنش‌های اتصال و تجمع مولکول‌های HTPB که در بخش قبل مورد بحث واقع شد افزایش یافته و بالطبع مقدار محصول جانبی افزایش می‌یابد و در نهایت راندمان محصول نهایی کاهش پیدا می‌کند. در این واکنش مقدار آب و اتیلن گلیکول ثابت است و لازم به ذکر است که این دو حلال از قطبیت بالایی برخوردار می‌باشند و افزایش مقدار اتیل استات که قطبیت پایینی دارد، باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک مخلوط حلال نهایی می‌گردد. در نتیجه با افزایش مقدار اتیل استات، راندمان محصول Nitro-HTPB نهایی افزایش می‌یابد. بنابراین چنان‌که ذکر شد اثر حلال در این واکنش به ثابت دی‌الکتریک آن بستگی دارد و تأثیر اصلی آن بر روی راندمان محصول قابل مشاهده است.



شکل ۷- اثر مقدار حلال اتیل استات بر محتوای گروه نیترو محصول.



شکل ۱۰- اثر محتوای نیتروئیدی نمونه‌ها بر گرمای حاصل از فرایند تجزیه حرارتی (نمونه ۱: ۱۷/۳، نمونه ۲: ۱۶/۱، نمونه ۳: ۱۴/۲، نمونه ۴: ۱۲/۵، نمونه ۵: ۹/۴ درصد نیترو).

۴- نتیجه‌گیری

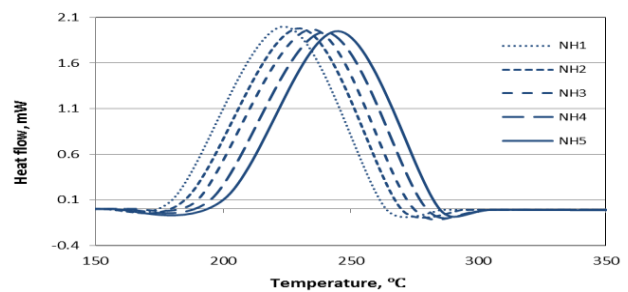
به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش سنتز Nitro-HTPB، مقدار واکنشگر سدیم نیتريت و ید، مقدار حلال اتیل استات، دما و زمان واکنش به عنوان پارامترهای تأثیرگذار در سنتز این ترکیب مورد مطالعه قرار گرفتند. تأثیر هر یک از پارامترهای مذکور بر میزان نیترو شدن و راندمان محصولات بررسی شده است. مشاهده شده است که محدوده عمل واکنشگرها تا حد زیادی وابسته به مقدار حلال است، بطوریکه با افزایش مقدار حلال در مقدار ثابتی از واکنشگر سدیم نیتريت و ید، میزان نیترو شدن محصول کاهش و راندمان افزایش می‌یابد. از طرف دیگر مشاهده شد که راندمان محصول رابطه مستقیمی با مقدار حلال اتیل استات دارد. اثر پارامترهای دما و زمان واکنش نیز مورد مطالعه قرار گرفت. مدت زمان ۲۴ ساعت و دمای محیط، به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شدند. همچنین تأثیر محتوای نیترو بر رفتار حرارتی محصول با استفاده از روش وزن سنجی حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهند که پایداری حرارتی Nitro-HTPB با افزایش محتوای نیترو کاهش می‌یابد، بطوریکه دمای شروع تجزیه و دمای پیک گرمانگاشت‌های حاصل به دماهای پایین‌تر جابجا می‌گردند. از سوی دیگر نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش محتوای نیتروئیدی نمونه‌ها، گرمای تجزیه به دست آمده از سطح زیر پیک گرمانگاشت DSC افزایش می‌یابد.

مراجع

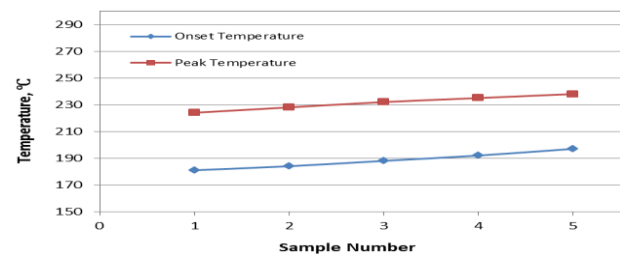
- [1] Mathieu, J.; Stucki, H. "Military High Explosives"; CHIMIA Int. J. Chem. 2004, 58, 383-389.
- [2] Joseph, M. D.; Jangid, S. K.; Satpute, R. S.; Polke, B. G.; Nath, T.; Asthana, S. N.; Rao, A. S. "Studies on Advanced RDX/TATB Based Low Vulnerable Sheet Explosives with HTPB Binder"; Propell., Explos., Pyrotech. 2009, 34, 326-330.
- [3] Muthiah, R.; Krishnamurthy, V.; Gupta, B. "Rheology of HTPB Propellant, Effect of Solid Loading, Oxidizer Particle Size, and Aluminum Content"; J. Appl. Poly. Sci. 1992, 44, 2043-2052.

۳-۴- تأثیر محتوای نیتروئیدی محصولات بر فرایند تجزیه حرارتی محصولات

جهت بررسی اثر مقدار نیتروئیدی محصولات بر فرایند تجزیه حرارتی با بهره‌گیری از روش وزن‌سنجی حرارتی، ۵ نمونه حاوی مقادیر متفاوت گروه نیترو انتخاب شد. گرما نگاشت‌های DSC حاصل از نمونه‌های Nitro-HTPB با مقادیر متفاوت نیترو در سرعت حرارت دهی ۱۰ سانتیمتر بر دقیقه در شکل (۸) آورده شده است. گرما نگاشت‌های آورده شده جابجایی دمای اولیه تجزیه و همچنین دمای پیک محصولات را با افزایش محتوای نیتروئیدی محصولات به سمت دماهای پایین‌تر نشان می‌دهند. با افزایش محتوای نیترو و ارتقای ماهیت انرژی محصول، بدیهی است که گرمای حاصل از تجزیه و تخریب نمونه افزایش پیدا می‌کند. از طرف دیگر بر اساس اصول آنالیز حرارتی با افزایش ماهیت انرژی‌زای ماده همراه با افزایش محتوای گروه‌های پرانرژی در ساختار محصول، پایداری حرارتی کاهش می‌یابد و تجزیه حرارتی محصول در دماهای پایین‌تر اتفاق می‌افتد [۲۹ و ۳۶]. این جابجایی در دمای اولیه تخریب^۱ و دمای پیک^۲ در شکل (۹) مشهود است. از سوی دیگر نتایج حاصل از این مطالعه نشان می‌دهند که با افزایش مقدار نیترو در نمونه‌ها، به دلیل اتصال گروه‌های پرانرژی نیترو به ساختار HTPB، سطح انرژی بالا رفته و در نتیجه گرمای تجزیه محاسبه‌شده از سطح زیر پیک گرما نگاشت DSC نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد. این افزایش در گرمای تجزیه در شکل (۱۰) نمایش داده شده است.



شکل ۸- گرمانگاشت‌های حاصل از نمونه‌های Nitro-HTPB با مقادیر متفاوت نیترو در سرعت حرارت دهی ۱۰ سانتیمتر بر دقیقه (NH1: 3/17%, NH2: 1/16%, NH3: 2/14%, NH4: 5/12 %, NH5: 4/9%)



شکل ۹- جابجایی دمای اولیه و دمای پیک در فرایند تجزیه حرارتی نمونه‌های Nitro-HTPB حاوی مقادیر مختلف نیترو (نمونه ۱: ۱۷/۳، نمونه ۲: ۱۶/۱، نمونه ۳: ۱۴/۲، نمونه ۴: ۱۲/۵، نمونه ۵: ۹/۴ درصد نیترو).

- 1- Onset Temperature
- 2- Peak Temperature

- [21] Hassner, A.; Kropp, J. E.; Kent, G. J. "Addition of Nitryl Iodide to Olefins"; *J. Org. Chem.* 1969, 34, 2628-2632.
- [22] Smith, M. B. "Reagents for Organic Synthesis"; Collective Index for. John Wiley & Sons: 2008.
- [23] Hassner, A. "Regiospecificity Useful Terminology in Addition and Elimination Reactions"; *J. Org. Chem.* 1968, 33, 2684-2686.
- [24] Feuerhahn, M.; Minkwitz, R.; Engelhardt, U. "On the Formation of Nitryl Bromide and Nitryl Iodide and the Infrared Spectra of the Matrix Isolated Molecules"; *J. Mol. Spectrosc.* 1979, 77, 429-439.
- [25] Jew, S. S.; Kim, H. D.; Cho, Y. S.; Cook, C. "A Practical Preparations of Conjugated Nitroalkenes"; *Chem. Lett.* 1986, 1747, 1748.
- [26] Bláha, I.; Lešetický, L. "Preparation and ZE Isomerization of Substituted Nitrostyrenes"; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1986, 51, 1094-1099.
- [27] Szarek, W.; Lance, D.; Beach, R. "Addition of Nitryl Iodide to Unsaturated Carbohydrate Derivatives"; *Chem. Commun.* 1968, 7, 356-356.
- [28] Shekhar Pant, C.; Santosh, M. S.; Banerjee S.; Khanna, P. K. "Single Step Synthesis of Nitro-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; *Propel., Explos., Pyrotech.* 2013, 38, 748-53.
- [29] Pourmortazavi, S.; Hosseini, S.; Rahimi-Nasrabadi, M.; Hajimirsadeghi, S.; Momenian, H. "Effect of Nitrate Content on Thermal Decomposition of Nitrocellulose"; *J. Hazard. Mater.* 2009, 162, 1141-1144.
- [30] Odian, G. G.; Odian, G. "Principles of Polymerization"; Wiley-Interscience: New York, 2004.
- [31] Ghosh, P.; Banerjee, H. "Photopolymerization of Methyl Methacrylate with the Use of Iodine Monobromide as Photoinitiator"; *J. Polym. Sci.* 1978, 16, 633-643.
- [32] Goethals, E. J.; Haucourt, N. H.; Verheyen, A. M.; Habimana, J. "Synthesis of Poly (Vinyl Ether) Macromonomers Using an Iodine-Free Initiator"; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1990, 11, 623-627.
- [33] Kanoh, N.; Gotoh, A.; Higashimura, T.; Okamura, S. "Rate Constant of Propagation Reaction in Stationary State of Cationic Polymerization"; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1963, 63, 106-114.
- [34] Ayyagari, M. S.; Marx, K. A.; Tripathy, S. K.; Akkara, J. A.; Kaplan, D. L. "Controlled Free-Radical Polymerization of Phenol Derivatives by Enzyme-Catalyzed Reactions in Organic Solvents"; *Macromolecules* 1995, 28, 5192-5197.
- [35] Gromov, V.; Galperina, N.; Osmanov, T.; Khomikovskii, P.; Abkin, A. "Effect of Solvent on Chain Propagation and Termination Reaction Rates in Radical Polymerization"; *Eur. Polym. J.* 1980, 16, 529-535.
- [36] Shamsipur, M.; Pourmortazavi, S. M.; Hajimirsadeghi, S. S.; Atifeh S. M. "Effect of Functional Group on Thermal Stability of Cellulose Derivative Energetic Polymers"; *Fuel* 2012, 95, 394-399.
- [4] Kalyon, D. M.; Yaras, P.; Aral, B.; Yilmazer, U. "Rheological Behavior of a Concentrated Suspension: A Solid Rocket Fuel Simulant"; *J. Rheol.* 1993, 37, 35-53.
- [5] Isbell, R.; Brewster, M. "Optical Properties of Energetic Materials: RDX, HMX, AP, NC/NG, and HTPB"; *Propel., Explos., Pyrotech.* 1998, 23, 218-224.
- [6] Nair, U.; Asthana, S.; Rao, A. S.; Gandhe, B. "Advances in High Energy Materials (Review Paper)"; *Defence Sci. J.* 2010, 60, 137-151.
- [7] Kim, H. S. "Improvement of Mechanical Properties of Plastic Bonded Explosive Using Neutral Polymeric Bonding Agent"; *Propel., Explos., Pyrotech.* 1999, 24, 96-98.
- [8] Badgujar, D.; Talawar, M.; Asthana, S.; Mahuliker, P. "Advances in Science and Technology of Modern Energetic Materials: An Overview"; *J. Hazard. Mater.* 2008, 151, 289-305.
- [9] Agrawal, J. P. "Some New High Energy Materials and their Formulations for Specialized Applications"; *Propel., Explos., Pyrotech.* 2005, 30, 316-28.
- [10] Eroglu, M. S.; Hazer, B.; Güven, O. "Synthesis and Characterization of Hydroxyl Terminated Poly (Butadiene)-G-Poly (Glycidyl Azide) Copolymer as a New Energetic Propellant Binder"; *Polym. Bull.* 1996, 36, 695-701.
- [11] Agrawal, J. P. "Recent Trends in High-Energy Materials"; *Prog. Energy Combust. Sci.* 1998, 24, 1-30.
- [12] Colclough, M. E.; Desai, H.; Millar, R. W.; Paul, N. C.; Stewart, M. J.; Golding, P. "Energetic Polymers as Binders in Composite Propellants and Explosives"; *Polym. Adv. Technol.* 1994, 5, 554-60.
- [13] Andres, M. A.; Chang, T. C.; Cheng, C. W. F.; Kapustay, L. V.; Kelly, K. P.; Zweifel, M. J. "Nitration of Alkenes by Palladium Nitro Complexes"; *Organometallics* 1984, 3, 1479-1484.
- [14] Taniguchi, T.; Yajima, A.; Ishibashi, H. "Oxidative Nitration of Alkenes with *Tert*-Butyl Nitrite and Oxygen"; *Adv. Synth. Catal.* 2011, 353, 2643-2647.
- [15] Hwu, J. R.; Chen, K.-L.; Ananthan, S. "A New Method for Nitration of Alkenes to α,β -Unsaturated Nitroalkenes"; *J. Chem.Soc. Chem. Commun.* 1994, 12, 1425-1426.
- [16] Bordwell, F.; Garbisch Jr, E. W. "Nitrations with Acetyl Nitrate, the Nature of the Nitrating Agent and the Mechanism of Reaction with Simple Alkenes"; *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 3588-3598.
- [17] Stepanov, A. V.; Veselovsky, V. V. "Reactions of Alkenes with Nitrogen Oxides and Other Nitrosating and Nitrating Reagents"; *Russ. Chem. Rev.* 2003, 72, 327-341.
- [18] Esteves, P. M.; de M. Carneiro, J. W.; Cardoso, S. P.; Barbosa, A. G.; Laali, K. K.; Rasul, G.; Prakash, G. S.; Olah, G. A. "Unified Mechanistic Concept of Electrophilic Aromatic Nitration: Convergence of Computational Results and Experimental Data"; *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4836-4849.
- [19] Colclough, M.; Paul, N. "Nitrated Hydroxy-Terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties"; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 97-103.
- [20] Brand, H.; Schulz, A.; Villinger, A. "Modern Aspects of Pseudohalogen Chemistry: News from CN-and PN-Chemistry"; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007, 633, 22-35.