Archive of SID

مجله علمی - پژوهشی "مواد پرانرژی"

سال یازدهم، شماره ۱، شماره پیاپی ۲۹، بهار ۹۵ :ص ۵۴-۴۹

تاثیر نوع سوخت بر کارایی فرمولاسیون های پیروتکنیک شامل مواد اشک آور CR و CS

احد نساجی[۱]، حسین فخرائیان[۲*]، حسین مومنیان[۳]، سید مهدی پورمرتضوی[۴]

۱- کارشناس ارشد، ۲- دانشیار، ۳- مربی دانشگاه امام حسین (ع)، ۴- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۹۴/۸/۱۲، تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۹)

چکیده

در این مقاله آئروسل‌سازی مواد اشک‌آور با استفاده از سیستم فرمولاسیون پیروتکنیکی شامل سوخت، اکسید کننده، خنک کننده و بایندر مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، فرمولاسیون‌های مختلف شامل پتاسیم کلرات (اکسید کننده)، لاکتوز یا ساکارز (سوخت)، سیلیس و آلومینیوم اکسید (خنک کننده)، مخلوط نیتروسلولز، روغن کرچک و حلال اتیل استات (به عنوان سیستم بایندر) به همراه ترفتالیک اسید به عنوان ماده موثره بصورت قرص‌های یک گرمی تهیه شدند. فرمولاسیون بهینه با توجه به پارامترهای مورد بررسی (زمان، دما و نحوه احتراق) انتخاب گردیده و سپس از عوامل اشک‌آور CR (دی بنز[1,4][b,f] اکسازپین) و CS (ارتوکلروبنزیلیدن مالونونیتریل) به عنوان ماده موثره (عاملی که آئروسل سازی روی آن صورت می‌گیرد) در فرمولاسیون استفاده شد. برای شناسایی کیفی اجزای آئروسل‌های تولید شده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) و برای بررسی دمای شروع واکنش احتراق سیستم پیروتکنیک و پایداری حرارتی اجزا از آنالیز حرارتی شامل دو تکنیک TG/DTA استفاده گردید. نتایج نشان دادند که زمان احتراق و راندمان تولید آئروسل CR و CS در فرمولاسیون پیروتکنیک حاوی سوخت لاکتوز نسبت به ساکارز بیشتر است. آنالیز حرارتی TG نشان داد که کاهش جرم در فرمولاسیون‌ها با هر یک از دو سوخت در گستره دمایی ۱۲۵-۱۸۰ °C مربوط به تبخیر شدن CR و در گستره دمایی ۱۰۵-۱۷۵ °C مربوط به تبخیر شدن CS است. در نهایت بهترین آئروسل‌سازی CR و CS با سوخت لاکتوز در فرمولاسیون‌های پیروتکنیک با راندمان‌های ۸۵٪ و ۹۰٪ انجام شد.

واژه‌های کلیدی: پیروتکنیک، آئروسل‌سازی، اشک اور، دی بنز[1,4][b,f] اکسازپین (CR).

Effect of Fuel on the Performance of Pyrotechnic Formulations Containing CR and CS as Tear Agents

A. Nassaji, H. Fakhraian[*], H. Momenian, S. M. Pourmortazavi

Imam Hossein University

(Received: 11/3/2015, Accepted: 3 /9/2016)

Abstract

Aerosolization of tear agents using pyrotechnic formulation containing fuel, oxidant, coolant and binder was investigated. In this study, various tablets including different amounts of potassium chlorate (as oxidizer), lactose or sucrose (as fuel), silica and aluminium oxide (as coolant), nitrocellulose, castor oil and ethyl acetate mixture (as binding system) together with terphtalic acid (as effective agent) were prepared. The optimized formulation was chosen regarding to the various parameters such as time, temperature, and ignition procedure and then CR was used as tear agent in the optimized formulation. Gas chromatography (GC) and thermal analysis (TG/DTA) techniques were used to determine the quality of aerosolization. The results showed that the time of ignition and efficiency of aerosol production by pyrotechnic formulation containing lactose is higher than using sucrose as fuel. TG thermal analysis showed that mass reduction in the formulations with each of the two types of fuel in temperature range of 125-180 ºC was related to evaporation of CR. Finally, CR aerosolization with the efficiency of 45% and 85% were obtained with sucrose and lactose as fuel, respectively.

Keywords: Pyrotechnic, Aerosolization, Riot Control Agent, Dibenz[B,F][1,4]Oxazepine (CR).

* Corresponding Author E-mail: fakhraian@yahoo.com

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

عوامل کنترل اغتشاش در مأموریت‌های تاکتیکی محدود جهت جلوگیری از شورش یا متفرق نمودن اجتماع‌های غیرقانونی بکار برده می‌شوند. یکی از روش‌های پخش این مواد، آئروسل‌سازی آن‌ها است. امروزه جهت دستیابی به مواد آئروسل با قطر متوسط ۰/۵ تا ۲ میکرومتر از روش‌های آئروسل‌سازی با استفاده از سیستمهای پیروتکنیکی، انفجاری و مکانیکی استفاده می‌گردد[۱]. متداول‌ترین عوامل کنترل اغتشاش عبارتند از دی بنزو [b,f][1,4] اکسازپین (CR) و اورتوکلروبنزیل‌مالونونیتریل (CS) و کاپسایسین[۲]. ماده کنترل اغتشاش CR با داشتن LCt_{50} (دوز کشنده: غلظتی از عامل در هوا که منجر به مرگ ۵۰٪ افراد شود) بالاتر، عدم تخریب در آب، اثرات مسمومیت کمتر، اثرات پوستی و پایداری بیشتر نسبت به CS و سایر عوامل اشک آور مورد توجه قرار گرفته است[۳].

در مورد آئروسل‌سازی دی بنزو [b,f][1,4] اکسازپین (CR) با کمک فرمولاسیون‌های پیروتکنیکی گزارشی منتشر نشده است. در حالی که محققین برای آئروسل‌سازی کاپسایسین و CS از فرمولاسیون پیروتکنیک استفاده کرده‌اند[۴]. در فرمولاسیون پیروتکنیکی مورد نیاز برای آئروسل‌سازی کاپسایسین، از پتاسیم کلرات و لاکتوز استفاده شده است. در این سیستم، دمای برهمکنش سوخت و اکسید کننده ۲۰۳°C گزارش شده است[۵و۶]. فرمولاسیون‌های پیروتکنیکی مختلفی برای آئروسل‌سازی CS ارائه شده است که ترکیب درصد CS در یکی از این فرمولاسیون‌ها ۴۰٪ وزنی است و بقیه اجزاء شامل پتاسیم کلرات (۴۰٪)، سدیم بی‌کربنات (۳۲٪)، ساکارز (۲۸٪) هستند[۷]. ترکیب درصد های دیگری نیز گزارش شده اند، از جمله فرمولاسیون شامل پتاسیم کلرات (۲۵/۲٪)، لاکتوز (۱۹/۴٪)، CS (۴۱٪)، کائولن (۱۱٪) و نیتروسلولز (NC) (۳/۴٪) [۸]. گزارشاتی مبنی بر موثرتر بودن مخلوط پتاسیم کلرات و ساکارز نسبت به مخلوط پتاسیم کلرات و لاکتوز وجود دارند[۹و۱۰].

یک فرمولاسیون پیروتکنیکی شامل اکسید کننده ، خنک کننده، سوخت و بایندر است. از جمله سوخت‌های متداول در فرمولاسیون‌های پیروتکنیکی ساکارز و لاکتوز می‌باشند. ساکارز در دمای ۱۸۰°C ذوب می‌شود و در دماهای بالاتر از این دما تجزیه می‌گردد[۱۱]. لاکتوز در دمای C ° ۲۱۶ ذوب شده و در دمای بالاتر از °C ۳۰۰ تجزیه می‌گردد[۱۲]. علی‌رغم این که سوخت‌های مذکور جرم ملکولی، نقطه ذوب و آنتالپی انرژی آزاد تقریباً یکسانی دارند اما در مخلوط با پتاسیم کلرات در فرمولاسیون‌های پیروتکنیک یکسان، اثرات کاملاً متفاوتی ایجاد می‌کنند [۱۳و۱۱].

نوع اکسید کننده هم به علت برهمکنش مستقیم با سوخت و آزادسازی انرژی در فرمولاسیون نقش بسیار مهمی در مخلوط‌های پیروتکنیکی دارد. از جمله اکسید کننده های متداول دیگری که با سوخت‌های قندی در فرمولاسیون‌های پیروتکنیکی استفاده می‌شود، می‌توان پتاسیم پرکلرات، پتاسیم پرمنگنات، پتاسیم نیترات و آمونیوم پرکلرات را نام برد. با توجه به نقاط ذوب و دمای احتراق اکسید کننده های مختلف (جدول ۱) می‌توان گفت که پتاسیم کلرات، اکسید کننده مناسبی برای آئروسل سازی عوامل کنترل اغتشاش است[۱۴]. مطالعات نشان داده است که KCl محصول احتراق پتاسیم کلرات می‌باشد[۱۶و۱۵].

نوع سوخت نیز با توجه به نحوه عملکرد آن طی احتراق و برهم‌کنش با اکسید کننده ، در فرمولاسیون پیروتکنیک بسیار اهمیت دارد. لذا، در این مقاله آئروسل‌سازی CR و CS به کمک سیستمی پیروتکنیکی با تاکید بر تاثیر نوع سوخت در فرمولاسیون مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از انجام این پژوهش تهیه فرمولاسیون بهینه برای آئروسل سازی عوامل کنترل اغتشاش (CR و CS) می‌باشد.

جدول ۱- مقایسه نقاط ذوب و احتراق اکسید کننده های مختلف

ردیف	اکسید کننده	نقطه ذوب °C	دمای احتراق °C
۱	$KClO_3$	۳۵۶	۴۷۲
۲	$KMnO_4$	-	۶۳۰, ۲۹۰
۳	$KClO_4$	۵۹۰	۵۹۲
۴	KNO_3	۳۳۷	۷۰۰
۵	NH_4ClO_4	-	۳۲۱

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی در این پژوهش با خلوص صنعتی استفاده شدند. عوامل موثره CR و CS استفاده شده به ترتیب با خلوص کمینه ٪۹۶ و ٪۹۸ بودند. دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ساخت شرکت واریان کشور آمریکا بود که به ستون پرشده (1.8× 10% OV-101 CWHP 80/100, 2m) و گاز حامل بی‌اثر He با سرعت ۱۰ ml/min مجهز است. زمان‌های بازداری بر اساس برنامه دمایی (۱۰ °C/min، ۱۰۰-۲۵۰ °C) است. دمای ستون و دمای تزریق ۲۱۰ °C گزارش شدند. آنالیز حرارتی توسط دستگاه DTA/TG ساخت کشور آلمان (مدل STA-780) با استفاده از بوته از جنس آلومینا و مقدار نمونه ۳ میلی‌گرم انجام شد. تغییر دما با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه، در گستره دمایی ۶۰۰°C – ۰ تحت اتمسفر گاز بی‌اثر مانند ازت صورت گرفت. دستگاه بال میل، مدلGlenCreston، با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه و گوی و کاسه‌ی از جنس سیلیکاتی بود. دستگاه ترمومتر دیجیتالی ساخت کشور آلمان، مدل Technoterm D-7825 بود که توانایی اندازه گیری دما در محدوده دمایی ۱۷۶۰ °C- (۲۰۰-) را دارا بود

۲-۲- بهینه‌سازی فرمولاسیون

ابتدا مواد سازنده فرمولاسیون پیروتکنیک که شامل پتاسیم کلرات، سدیم نیترات (اکسید کننده)، لاکتوز، ساکارز (سوخت)، مخلوط سیلیس و

www.SID.ir

Archive of SID

آلومینیوم اکسید، سدیم بی‌کربنات (خنک کننده)، (برحسب ترکیب درصدهای مواد) توزین کرده و سپس با استفاده از هاون به مدت ۱۵ دقیقه سائیده شد تا قطر ذرات اجزاء سازنده، در حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرون گردد. سپس، توسط دستگاه بال‌میل، به مدت ۳۰ دقیقه، با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه مخلوط شد تا ذرات به خوبی در هم تنیده شوند. جهت اختلاط یکنواخت عامل موثره در تمام فرمولاسیون، آن را در ۲ میلی‌لیتر استن حل کرده و به فرمولاسیون با وزن ۱ گرم افزوده گردید. سپس مخلوط ۱۹٪ از NC و روغن کرچک به نسبت ۲۰ :۸۰ در ۱ میلی‌لیتر از اتیل استات حل شده (بایندر) و به نحوی به فرمولاسیون اضافه شد که اجزاء سازنده فرمولاسیون را پوشش دهد. بعد اجزاء را فرمولاسیون به داخل یک سیلندر کوچک انتقال دادیم و توسط یک سمبه، اجزاء فرمولاسیون را داخل سیلندر متراکم و به صورت قرص تبدیل کردیم. بعد از تهیه قرص فرمولاسیون، آن را در آون با دمای $50\ ^{o}C$ به مدت ۳۰ دقیقه قرار دادیم تا حلال بایندر تبخیر گردد. در انتها، قرص حاصله را در داخل یک باکس احتراق به حجم ۵۰ لیتر مشتعل کرده تا بتوان آئروسل‌های ایجاد شده را از نظر پایداری و ماندگاری در حالت آئروسل بررسی کرد. باکس مذکور از جنس شیشه شفاف و دارای یک دریچه درب دار در مرکز آن به منظور وارد کردن قرص فرمولاسیون می‌باشد. سپس، توسط دستگاه پمپ خلاء، ذرات آئروسل را از باکس خارج کرده و بعد از انحلال در حداقل حلال استن، با تکنیک کروماتوگرافی گازی (GC) آن‌ها را شناسایی کردیم. در صورت اطمینان از تخریب نشدن عامل موثره با توجه به مقدار وزنی آئروسل تولیدی و عامل موثره اولیه، بازده پخش محصول تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

فرمولاسیون‌های پیروتکنیک، با استفاده از اکسید کننده ها، سوخت‌ها، خنک‌کننده‌های مختلف برای آئروسل سازی ترفتالیک اسید تهیه شد و سپس زمان و دماهای احتراق این فرمولاسیون‌ها اندازه‌گیری و نحوه‌ی احتراق بررسی گردید (جدول ۲). فرمولاسیون پیروتکنیک شامل پتاسیم کلرات (اکسید کننده)، لاکتوز (سوخت)، مخلوط سیلیس و آلومینیوم اکسید (خنک کننده)، نیتروسلولز محلول در اتیل استات (بایندر) نسبت به فرمولاسیون مشابه با سوخت ساکارز، دما و زمان احتراق بیشتر و نحوه‌ی احتراق روان‌تری دارد (جدول ۲، ردیف ۱و۲). استفاده از مخلوط پتاسیم کلرات و سدیم نیترات به عنوان اکسید کننده منجر به این می‌شود که فرمولاسیون با سوخت لاکتوز، دما و زمان احتراق بیشتری نسبت به فرمولاسیون با سوخت ساکارز داشته باشد (جدول ۲، ردیف ۳و۴). فرمولاسیون‌های پیروتکنیک با سوخت لاکتوز و خنک کننده سدیم بی‌کربنات، دما و زمان احتراق بیشتری نسبت به فرمولاسیون با سوخت ساکارز را نشان می‌دهند (جدول ۲، ردیف ۵و۶). به دلیل اینکه فرمولاسیون‌های پیروتکنیک مذکور به جهت احتراق نامناسب (شعله‌ور شدن طی احتراق) برای آئروسل سازی CS مناسب نبودند، به همین علت با ایجاد تغییرات در ترکیب درصد اجزاء فرمولاسیون (اکسید کننده و خنک کننده)، فرمولاسیون‌های بهینه جهت آئروسل سازی CS تهیه شدند (جدول ۳، ردیف ۳و۴).

جدول ۲- دما و زمان احتراق در فرمولاسیون‌ها پیروتکنیکی با استفاده از ترفتالیک اسید (۲۰٪) به عنوان عامل موثره.

ردیف	اکسید کننده		سوخت		خنک کننده			بایندر	دمای احتراق (±۵ °C)	زمان احتراق (ثانیه±۱)
	پتاسیم کلرات	سدیم نیترات	لاکتوز	ساکارز	سدیم بی کربنات	سیلیس	آلومینیوم اکسید	نیتروسلولز		
۱	۲۹	-	-	۲۶	-	۱۲	۱۰	۳	۲۹۵	۶
۲	۲۹	-	۲۶	-	-	۱۲	۱۰	۳	۴۲۰	۱۰
۳	۱۴	۱۵	-	۲۷	-	۱۲	۱۰	۳	۴۰۰	۸
۴	۱۴	۱۵	۲۷	-	-	۱۲	۱۰	۳	۵۹۰	۱۳
۵	۲۱	۱۹	۲۷	-	۱۲	-	۲۷	۱	۷۲۳	۲۰
۶	۲۱	۱۹	-	۲۷	۱۲	-	-	۱	۶۸۵	۱۳

جدول ۳- راندمان آئروسل سازی عوامل کنترل اغتشاش (۲۰٪) در فرمولاسیون‌های پیروتکنیکی متفاوت

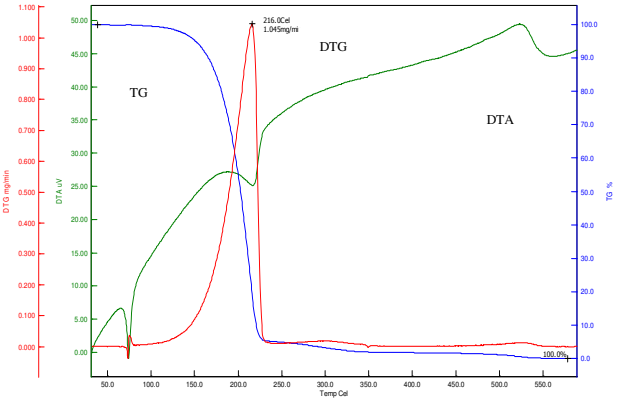
ردیف	عامل موثره	اکسید کننده	سوخت		خنک کننده		بایندر	راندمان آئروسل سازی (٪)
		پتاسیم کلرات	لاکتوز	ساکارز	سیلیس	آلومینیوم اکسید	نیتروسلولز	
۱	CR	۲۸	-	۲۷	۱۲	۱۰	۳	۴۵
۲		۲۸	۲۷	-	۱۲	۱۰	۳	۸۵
۳	CS	۲۰	-	۲۷	۱۶	۱۴	۳	۴۰
۴		۲۰	۲۷	-	۱۶	۱۴	۳	۹۰

www.SID.ir

Archive of SID

آنالیز حرارتی TG/DTA مربوط به CR خالص، یک پیک گرماگیر بدون کاهش جرمی را در C ۷۳° نشان می‌دهد که مربوط به ذوب شدن CR است. پیک گرماگیر دوم همراه با کاهش جرمی است که از حدود ۱۴۰°C شروع و در ۲۲۵ °C پایان می‌یابد که مربوط به تبخیر CR است (شکل ۱). آنالیز حرارتی فرمولاسیون CR (۲۰٪) با ساکارز (۲۷٪)، پتاسیم کلرات (۲۸٪)، سیلیس (۱۲٪)، آلومینیوم اکسید (۱۰٪) و نیتروسلولز (۳٪) کاهش جرمی کمتر از ۲۰٪ را در گستره دمایی ۱۲۵-۱۸۰°Cنشان می‌دهد که مربوط به تبخیر CR است (شکل ۲). پیک شارپ و قوی گرمازایی که در ۱۸۰°C ظاهر شده است، مربوط به واکنش پتاسیم کلرات و ساکارز می باشد و کاهش جرم نشان داده شده توسط آنالیز حرارتی این برهمکنش را تایید می‌کند. در فرمولاسیون پیروتکنیک حاوی عامل موثره CR با سوخت ساکارز، مدت زمان احتراق ۱±۶ ثانیه است. همچنین، سرعت احتراق اولیه بالا و نحوه اشتعال در ادامه احتراق، روان، یکنواخت و فاقد شعله یا ذرات مذاب پرتابی است.

گستره دمایی که در آن CR خالص تبخیر می‌شود، بین °C ۲۲۵-۱۴۰ است (شکل ۱).



شکل ۱- ترموگرام‌های DTA، TG و DTG برای CR خالص

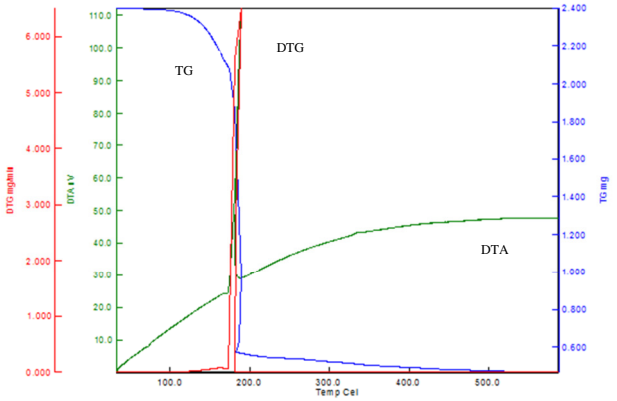
برای آئروسل سازی CR در فرمولاسیون‌های پیروتکنیک، مقدار و شدت گرمای آزاد شده ناشی از برهمکنش سوخت و اکسید کننده نسبت به عامل موثره، بایستی به گونه‌ای بهینه گردد که دمای رسانش فرمولاسیون به عامل را در گستره دمایی تبخیر آن نگه دارد، زیرا CR در دماهای بالاتر (°C ۳۰۰ - ۲۵۵) تخریب می‌شود (شکل ۲).

آنالیز حرارتی نشان داد که دمای برهمکنش ساکارز و پتاسیم کلرات با دمای آئروسل شدن CR مقارن است. هرچند مقداری از CR در اثر آزاد شدن انرژی ناشی از برهمکنش سریع سوخت و اکسید کننده در دمای ۱۸۰°Cتخریب می‌شود و به همین علت راندمان تولید آئروسل CR در این فرمولاسیون در حدود ۴۵٪ است (جدول ۳، ردیف ۱).

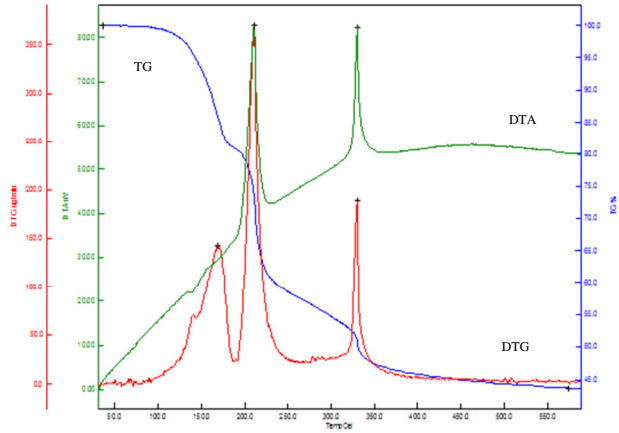
در صورت استفاده از لاکتوز به عنوان سوخت در فرمولاسیون قبلی، کاهش جرمی در گستره دمایی ۱۸۰°C- ۱۲۵ به میزان ۲۰٪ مربوط به تبخیر شدن CR مشاهده می‌شود و بعد از تبخیر کامل عامل موثره، پیک گرمازای مربوط برهمکنش سوخت و اکسید کننده و همچنین تجزیه سوخت اضافی مشاهده می‌شود (شکل ۳).

پیک گرمازا در ۲۱۰°C، مربوط به واکنش پتاسیم کلرات و لاکتوز است و کاهش جرم نشان داده شده این برهمکنش را تایید می‌کند. کاهش جرمی در گستره دمایی ۳۵۰-۲۳۰ درجه سانتی‌گراد همراه با پیک گرمازا مربوط به تجزیه لاکتوز اضافی در فرمولاسیون است[۱۲]. در این فرمولاسیون به علت کاهش شدت انرژی آزاد شده ناشی از برهمکنش لاکتوز و پتاسیم کلرات و همچنین آهسته بودن این برهمکنش نسبت به فرمولاسیون با سوخت ساکارز، نسبت گرمای آزاد شده به عامل موثره CR بهینه شده و راندمان تولید آئروسل CR، ۸۵٪ می‌شود. در این فرمولاسیون زمان احتراق ۱±۵۱ ثانیه و نحوه احتراق روان‌تر از فرمولاسیون با سوخت ساکارز است (جدول ۳، ردیف ۱).

آنالیز حرارتی TG/DTA مربوط به CS خالص یک پیک گرماگیر بدون کاهش جرمی را در °C ۹۸ نشان می‌دهد که مربوط به ذوب شدن CS است. پیک گرماگیر دوم همراه با کاهش جرمی است که از حدود ۱۴۰°C شروع و در ۲۰۵ °C پایان می‌یابد و مربوط به تبخیر CS است (شکل ۴).



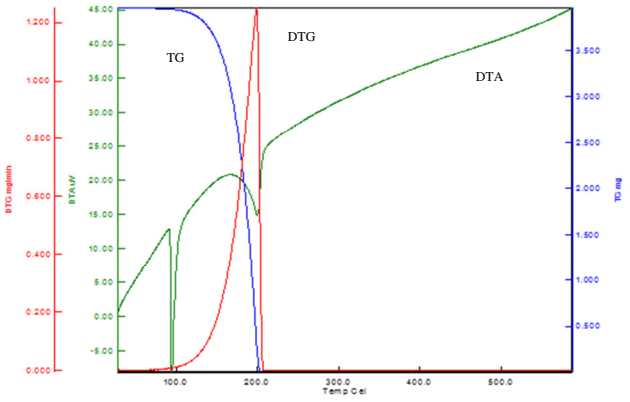
شکل ۲- ترموگرام‌های DTA، TG و DTG برای مخلوط ساکارز، پتاسیم کلرات و CR



شکل ۳- ترموگرام‌های DTA، TG و DTG برای مخلوط لاکتوز، پتاسیم کلرات و CR

www.SID.ir

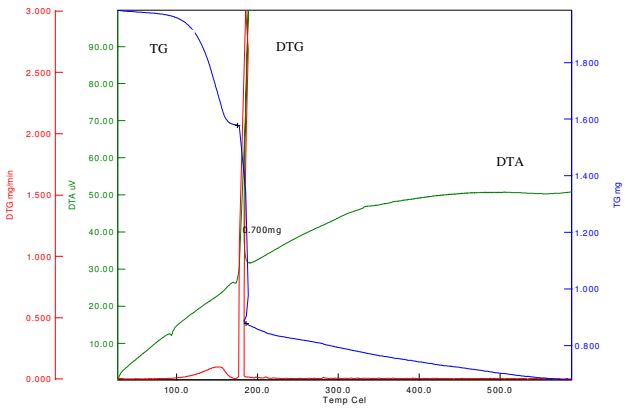
Archive of SID



شکل ۴- ترموگرام‌های DTA، TG و DTG برای CS خالص

آنالیز حرارتی فرمولاسیون پیروتکنیک مورد استفاده برای آئروسل‌سازی CS، کاهش جرمی کمتر از ۲۰٪ را در گستره دمایی ۱۰۵-۱۷۵°C نشان می‌دهد که مربوط به تبخیر CS است (شکل ۵). پیک شارپ و قوی گرمازایی که در ۱۸۰°C ظاهر شده، مربوط به واکنش پتاسیم کلرات و ساکارز می‌باشد. در فرمولاسیون پیروتکنیک CS با سوخت ساکارز، مدت زمان احتراق ۱±۸ ثانیه و سرعت احتراق اولیه بالا و نحوه اشتعال در ادامه احتراق روان، یکنواخت، نرم و فاقد هرگونه شعله یا ذرات مذاب پرتابی است. در اینجا نیز مقداری از CS در اثر آزاد شدن سریع انرژی ناشی از برهمکنش سوخت و اکسید کننده در دمای ۱۸۰°Cتخریب می‌شود و به همین علت راندمان تولید آئروسل CS در این فرمولاسیون در حدود ۴۰٪ است. (شکل ۵) (جدول ۳، ردیف ۳).

در صورت استفاده از لاکتوز به عنوان سوخت، کاهش جرمی در گستره دمایی ۱۰۵-۱۷۵°C به میزان ۲۰٪ مربوط به تبخیر شدن CS مشاهده می‌شود (شکل ۶). پیک گرمازا در ۲۱۰°C، مربوط به واکنش پتاسیم کلرات و لاکتوز است و کاهش جرم نشان داده شده این برهمکنش را تایید می‌کند. کاهش جرمی در گستره دمایی ۳۵۰-۲۳۰ درجه سانتی‌گراد همراه با پیک گرمازا مربوط به تجزیه لاکتوز در فرمولاسیون است[۱۲]. در این فرمولاسیون زمان احتراق ۱±۲۹ ثانیه و نحوه احتراق روان‌تر از فرمولاسیون با سوخت ساکارز است.

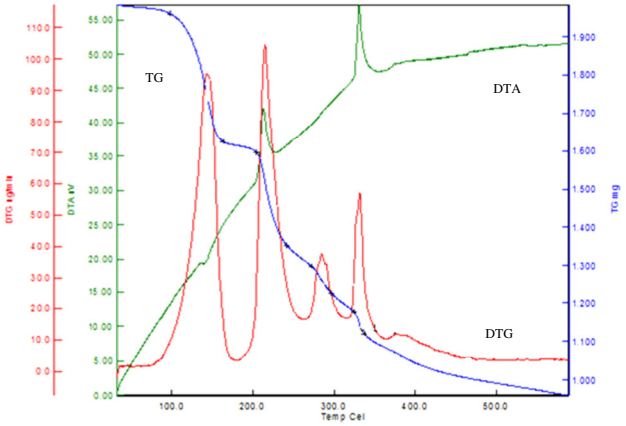


شکل ۵- ترموگرام‌های DTA، TG و DTG برای مخلوط ساکارز، پتاسیم کلرات و CS

لازم به ذکر است که راندمان آئروسل سازی CS در این فرمولاسیون ۹۰٪ می‌باشد (جدول ۳، ردیف ۴). در آئروسل‌سازی عوامل کنترل اغتشاش CR و CS به کمک فرمولاسیون پیروتکنیکی، برتری لاکتوز نسبت به ساکارز را به چند صورت می‌توان توجیه نمود. یک چنین رفتاری ممکن است به خاطر نقطه ذوب پایین ساکارز باشد که به سوخت آزادی عمل بیشتری می‌دهد تا تحرک یونی را در شبکه افزایش دهد و بعد از ذوب شدن، شدت و مقدار گرمای احتراق ناشی از برهمکنش آن با اکسید کننده به قدری زیاد باشد که در نهایت منجر به تخریب عامل موثره گردد. واکنش بین سوخت و اکسید کننده در این مخلوط بدین صورت است[۱۷].

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 8\,KClO_3 \longrightarrow 8\,KCl + 12CO_2 + 11\,H_2O \qquad (۱)$$

از سوی دیگر، گرمای لازم جهت آئروسل‌سازی عامل موثره را با توجه به سرعت احتراق بالا، تأمین نکند و در نتیجه عامل موثره در فرمولاسیون باقی بماند. بنا به دلایل گفته شده، افزایش راندمان آئروسل‌سازی CR و CS با فرمولاسیون پیروتکنیک حاوی سوخت لاکتوز نسبت به ساکارز قابل توجیه است. از طرفی با توجه به منحنی TG، آئروسل‌سازی عوامل کنترل اغتشاش CR و CS در گستره دمایی ۱۲۵ -۱۸۰°C انجام می‌گیرد و بلافاصله در دمای ۱۸۰°C پیک شارپ و قوی برهمکنش پتاسیم کلرات و ساکارز دیده می‌شود. این شدت پیک نشان دهنده گرمای آزاد شده‌ی غیر قابل کنترلی است که منجر به تخریب CR و CS می‌شود. اما در سوخت لاکتوز، علاوه بر راندمان بالای آئروسل‌سازی، زمان احتراق نیز افزایش یافته است. زیرا با توجه منحنی TG/DTA گزارش شده در مورد فرمولاسیون با سوخت لاکتوز، شدت و مقدار گرمای آزاد شده کمتر، کنترل آن امکان پذیرتر و در نتیجه آئروسل سازی CR و CS با راندمان بیشتری انجام می‌گیرد. از طرفی همانطور که در منحنی TG مشهود است، نحوه احتراق مخلوط سوخت و اکسید کننده در این فرمولاسیون، لحظه‌ای نبوده و گستره دمایی دارد و عامل موثره تحت گرمای آزاد شده تدریجی، توانایی خارج شدن از فرمولاسیون را پیدا می‌کند (شکل ۳ و ۶).



شکل ۶- ترموگرام‌های DTA، TG و DTG برای مخلوط لاکتوز، پتاسیم کلرات و CS

www.SID.ir

Archive of SID

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، فرمولاسیون‌های متفاوت از سوخت‌های ساکارز و لاکتوز و اکسید کننده‌های سدیم نیترات و پتاسیم کلرات و خنک کننده‌های سیلیس/ آلومینیوم اکسید و سدیم بی‌کربنات به همراه ماده موثره (CS یا CR) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای جلوگیری از تحت تاثیر قرار گرفتن آئروسل‌های عوامل کنترل اغتشاش توسط گرمای ناشی از احتراق فرمولاسیون‌های پیروتکنیکی و به منظور شناخت بهتر خواص اجزاء فرمولاسیون پیروتکنیک و تاثیر هر جزء بر روی زمان، دما و نحوه احتراق فرمولاسیون، از یک عامل موثره دودزا (ترفتالیک اسید) به جای عوامل کنترل اغتشاش مذکور استفاده شد. در نهایت فرمولاسیون‌های بهینه با دو سوخت ساکارز و لاکتوز تهیه شده است که در مقایسه آن‌ها با یکدیگر می‌توان گفت که طبق داده‌های رویت شده از ترموگرام‌های DTA/TG به علت شدت و مقدار گرمای آزاد شده ناشی از برهمکنش سوخت (ساکارز) – اکسید کننده (پتاسیم کلرات)، مقداری از عامل کنترل اغتشاش تخریب گشته و منجر به کاهش راندمان آئروسل سازی آن می‌گردد. اما تحت شرایطی که از لاکتوز به عنوان سوخت استفاده شود، نسبت گرمای آزاد شده به عامل کنترل اغتشاش بهینه شده و راندمان آئروسل سازی بیشتر می‌گردد. پیشتر، ساکارز به عنوان سوخت برتر برای آئروسل سازی CS پیشنهاد شده بود. لازم به ذکر است که بزرگترین ایرادی که در گازهای اشک آور وجود دارد این است که عاملی مانند CS در حالت آئروسل در برخورد با محیط مرطوب مانند دستمال خیس به علت تخریب ساختار شیمیایی خود، خاصیت بیولوژیکی موثره را به میزان زیادی از دست می دهد، اما آئروسل CR در برخورد با محیط مرطوب اثر بیولوژیکی خود را از دست نداده و بلکه بیشتر نیز می شود.

مراجع

[1] Beswick. F. W. “Chemical Agents Used in Riot Control and Warfare”; Hum. Toxicol. 1983, 2, 247-256.

[2] Brone, B.; Peeters, P. J.; Marrannes R.; Mercken, M.; Nuydens, R.; Meert, T.; Gijsen H. J. M. “Tear Gases CN, CR, and CS are Potent Activators of the Human TRPA1 Receptor”; Toxicol. Appl. Pharmacol. 2008, 231, 150-156.

[3] Holland, P. “The Cutaneous Reactions Produced by Dibenzoxazepine (CR)”; Br. J. Dermatol. 1974, 90, 657-659.

[4] Kulkarni, M. P.; Phapale, U. G.; Swarge, N. G. “Smoke Composition to Disseminate Capsaicinoids in Atmosphere as Sensory Irritant”; Def. Sci. J. 2006, 56, 369-375.

[5] Furuichi, R.; Shimokawabe, M. “Effect of α-Fe_2O_3 Additive on Thermal Decomposition of Halogen Oxoacids, Azides, Permanganate and Oxides”; Thermochim. Act. 1981, 51, 245-267.

[6] Luo, K. M. “The Kinetic Parameters and Parameter Effect Factors Calculations of Multicomponent Energetic Materials Decomposition Reaction from a Single Differential Thermal Analysis Curve”; Propell., Explos., Pyrotech. 1996, 21, 206-214.

[7] Baldwin, J. E.; Wooldridge, C. E. “Pyrotechnic Dissemination Research Studies”; Report AD-0395918, 1967, Defense Technical Information Center, Edgewood Arsenal, page 29.

[8] Ellern, H. “Military and Civilian Pyrotechnics, Chemical Publishing Company Inc”; New York, 1968, p. 374.

[9] Stevens, S.; George. A. "Caseless Pyrotechnic Smoldering Munition"; U.S. Patent, 3,712,233, 1973.

[10] Woodrow, W.; Julius, B. “Pyrotechnic Thermal Generation: CS Mixtures, Defense Technical Information Center”; AD0801856, 1966.

[11] Hosseini, S. G.; Pourmortazavi, S. M.; Hajimirsadeghi, S. S. “Thermal Decomposition of Pyrotechnic Mixtures Containing Sucrose with Either Potassium Chlorate or Potassium Perchlorate”; Combust. Flame 2005, 141, 322-326.

[12] Eslami, A.; Hosseini, S. G. “Improving Safety Performance of Lactose-Fueled Binary Pyrotechnic Systems of Smoke Dyes”; J. Therm. Anal. Calorim. 2011, 104, 671-678.

[13] Scanes, F. S. “Thermal Analysis of Pyrotechnic Compositions Containing Potassium Chlorate and Lactose"; Combust. Flame 1974, 23, 363-371.

[14] Hosseini, S. G.; Eslami, A. “Investigation on the Reaction of Powdered Tin as a Metallic Fuel with Some Pyrotechnic Oxidizers”; Propellants, Explos., Pyrotech. 2011, 36, 175-181.

[15] Fathollahi, M.; Pourmortazavi, S. M.; Hosseini, S. G. “The Effect of the Particle Size of Potassium Chlorate in Pyrotechnic Compositions”; Combust. Flame 2004, 138, 304-306.

[16] Shamsipur, M.; Pourmortazavi, S. M.; Hajimirsadeghi, S. S. “An Investigation on Decomposition Kinetics and Thermal Properties of Copper-Fueled Pyrotechnic Compositions”; Combust. Sci. Tech. 2011, 183, 575-587.

[17] Wendlandt, W. W. “The Thermal Properties of Inorganic Compounds: I. Some Mercury (I) and (II) Compounds”; Thermochim. Acta 1974, 10, 101-107.

www.SID.ir