

سنتز چندین نرم کننده آزیدواستری و بررسی تأثیر آن‌ها بر کاهش مهاجرت نیتروگلیسرین از پیشرانه جامد دو پایه

فاطمه ابریشمی^{۱*}، محسن کارگر^۲، حمزه سوری^۳

۱- استادیار، ۲ و ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۹۷/۷/۱، تاریخ پذیرش: ۹۷/۹/۶)

چکیده

استفاده از نرم کننده‌ها در فرمولاسیون پیشرانه‌های جامد به ویژه پیشرانه‌های جامد دو پایه اجتناب ناپذیر است. پایه پلیمری پیشرانه‌های جامد دو پایه، نیتروسلولوز است. نرم کننده باعث افزایش انعطاف پذیری، کاهش گرانروی و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای آن می‌شود. نرم کننده‌های پراورشی آزیدواستری، گروهی از نرم کننده‌های پراورشی هستند که سازگاری خوبی با اجزای بایندهای پراورشی موجود در پیشرانه‌های جامد دارند. در این مقاله پنج نرم کننده آزیدواستری مختلف اتیلن گلیکول بیس آزیدواستات (EGBAA)، تری متیلن گلیکول بیس آزیدواستات (TMGBAA)، تترا متیلن گلیکول بیس آزیدواستات (TMGBAA')، پنتا اریتریتول تتراکس آزیدواستات (PETKAA) و آزیدواستر چند شاخه‌ای (HB-AZ) طی دو مرحله تشکیل استر و آزیددار شدن با راندمان بین ۹۲-۵۵٪ با موفقیت سنتز شدند. آزیدواسترهای سنتز شده به وسیله طیف سنجی FT-IR و ¹H-NMR شناسایی شدند. با بررسی پارامترهای مختلف مشخص گردید که نرم کننده پنتا اریتریتول تتراکس آزیدواستات و آزیدواستر چند شاخه‌ای در مقایسه با دیگر نرم کننده‌های آزیدواستری سنتز شده در کاهش مهاجرت نیتروگلیسرین مؤثرترند.

واژه‌های کلیدی: نرم کننده، آزیدواستر، مهاجرت، نیتروگلیسرین، سوخت دو پایه.

Synthesis of Several Azidoester Plasticizers and Investigation of Their Influence on the Reduction of Nitroglycerin Migration in Double Base Solid Propellants

F. Abrishami*, M. Karegar, H. Souri

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 9/23/2018, Accepted: 11/27/2018)

Abstract

Using plasticizers in the formulation of solid propellants especially double-base solid propellants is inevitable. Double base propellants are composed of nitrocellulose (NC) polymer. Plasticizers increase flexibility and reduce viscosity and glass transition temperature. Energetic azido ester plasticizers are compatible with energetic binders in solid propellants. In this work, five different azido plasticizers as ethyleneglycol bisazidoacetate (EGBAA), trimethylene glycol bisazidoacetate (TMGAA), tetramethylene glycol bisazidoacetate (TMGBAA'), pentaerythritol tetrakis azidoacetate (PETKAA) and hyper-branched azidoester (HB-AZ) were successfully synthesized in two steps (formation of ester and azidation) with 55-92% yields. The synthesized azidoesters were identified by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopies. Study of the different parameters showed that pentaerythritol tetrakis azidoacetate and hyper-branched azidoester are more effective in reduction of the nitroglycerin migration than the other synthesized azidoesters.

Keywords: Plasticizers, Azido Ester, Migration, Nitroglycerine, Double Base Propellants.

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

۱- مقدمه

توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده است. خواص مکانیکی نامطلوب پیشرانه و اتلاف وزن، ناشی از کاهش مقدار نرم‌کننده‌ها است [۸]. جذب نیتروگلیسرین به‌وسیله عایق یکی از مشکلات مهم در پیشرانه‌های جامد دوطایه محسوب می‌شود. مهاجرت نیتروگلیسرین از پیشرانه به سطح عایق موجب تغییر خواص بالستیکی، نرم شدن و تورم عایق و افزایش سرعت سوزش عایق می‌گردد [۹ و ۱۰]. مهاجرت و جذب نیتروگلیسرین می‌تواند به‌وسیله روش‌هایی شامل اصلاح سوخت و عایق کاهش داده شود. در این روش‌ها با کاهش درصد نیتروگلیسرین و افزایش درصد نیتروسولوز در فرمولاسیون سوخت سرعت مهاجرت کاهش می‌یابد. می‌توان از ترکیب‌های پرکننده در مواد عایق جهت کند کردن مهاجرت نیتروگلیسرین در سوخت استفاده کرد. این پرکننده‌ها که متداول‌ترین آن‌ها تری هیدرات آلومینا است، ارزان بوده و در مواردی باعث بهبود خواص مکانیکی نیز می‌شود.

اغلب پلیمرها جایگاه‌های الکترون دهنده دارند. درحالی‌که نیتروگلیسرین جایگاه الکترون کشندگی (گروه نیترات) دارد. با وارد کردن یک گروه الکترون کشنده یا افزودن نرم‌کننده‌هایی با جایگاه‌های پذیرای الکترون به پلی‌استر می‌توان جذب نیتروگلیسرین را به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش داد. به‌عنوان مثال پلی‌استرهای حاوی ترکیب‌های کلر مقاومت خوبی در برابر پدیده نفوذ نیتروگلیسرین دارند. همچنین قرار دادن یک لایه میانی مقاوم در برابر نیتروگلیسرین بین سوخت و عایق آن می‌تواند مؤثر واقع گردد، اما اکثر لایه‌های میانی مقدار کمی نیتروگلیسرین جذب کرده و کاملاً در برابر این نرم‌کننده غیر قابل نفوذ نیستند. با این روش عمر نگهداری برای سوخت پوشش داده شده حداقل پنج برابر افزایش پیدا می‌کند [۱۱-۱۳].

در این تحقیق تأثیر نوع نرم‌کننده‌های پراثری آزدیواستر سنتزی در ترکیب عایق اتیل سلولز بر میزان مهاجرت NG از یک نمونه پیشرانه دوطایه بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه و دستگاه

پودر اتیل سلولز مطابق با استاندارد MIL-P-63462 (10^4 g.mol^{-1}) و با مقدار اتوکسی ۴۷-۴۵ درصد) استفاده گردید. اتیلن گلیکول، پنتا اریتریتول، کلرواستیک اسید و سدیم آزید از شرکت فلوکا و آلدریچ خریداری و بدون خالص‌سازی مصرف شد. حلال‌های تولون، دی‌متیل سولفوکسید و دی‌کلرومتان مورد استفاده در سنتز ترکیبات نرم‌کننده و تهیه فیلم اتیل سلولز از شرکت مرک تهیه شدند.

نقاط ذوب به‌وسیله دستگاه الکتروترمال^۱ اندازه‌گیری شده‌اند. طیف‌های مادون قرمز به‌وسیله دستگاه بروکر^۲ ثبت شده‌اند. طیف با استفاده از قرص KBr گرفته شده و کلیه فرکانس‌ها در واحد عدد موج (cm^{-1})

نرم‌کننده‌ها ترکیباتی با جرم مولکولی پایین هستند که برای بهبود خواص مکانیکی پیشرانه‌ها به آن‌ها اضافه می‌شوند. افزایش آن‌ها به پیشرانه، موجب کاهش گرانروی پیش پلیمر و بهبود خواص مکانیکی و حرارتی می‌شود. زمانی که نرم‌کننده‌ها به پلیمری اضافه می‌شوند به‌طور چشمگیری زود شکنندگی آن را به‌واسطه نفوذ عمیق به داخل شبکه پلیمر کاهش می‌دهند و نیروی چسبندگی میان پلیمرها را نیز کاهش داده و باعث افزایش حجم آزاد می‌شوند. این موضوع باعث افزایش تحرک بخش زنجیره‌های پلیمر و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) می‌گردد. بازه‌ای که نرم‌کننده T_g پلیمر را کاهش می‌دهد، به‌عنوان مقیاس راندمان نرم‌کننده استفاده می‌شود. نرم‌کننده‌ها با وزن مولکولی پایین، بیشتر فرار هستند، درحالی‌که نرم‌کننده‌هایی با وزن‌های مولکولی بالاتر به‌طور طبیعی ویسکوزتر هستند. بنابراین، نرم‌کننده‌هایی با وزن مولکولی بین ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ ترجیح داده می‌شوند. چندین عامل دیگر مانند سازگاری نرم‌کننده با پیشرانه، راندمان، پایداری و هزینه نقش مهمی را در انتخاب نرم‌کننده ایفا می‌کنند [۳-۱]. از نظر انرژی‌زایی، نرم‌کننده‌ها به دو دسته خنثی و پراثری تقسیم‌بندی می‌شوند. نرم‌کننده‌های خنثی به آمیزه‌های پلیمری افزوده شده و در حین فرایند باعث بهبود خواص رئولوژی (کاهش گرانروی) و خواص مکانیکی (افزایش کرنش و کاهش مدول یانگ) این مواد پس از پخت می‌شوند [۴]. این نرم‌کننده‌ها با داشتن موازنه اکسیژن منفی گاهی موجب کاهش انرژی بایندهای پلیمری می‌گردند. از مهم‌ترین نرم‌کننده‌های خنثی که در آمیزه‌های پلیمری استفاده می‌شوند می‌توان به خانواده آدیپات‌ها، فتالات‌ها، سیاسات‌ها، سیترات‌ها و رزین‌های سلولزی اشاره نمود [۵]. نرم‌کننده‌های پراثری، دارای گروه‌های انرژی‌زا مانند نیترو، فلئورونیترو، فلئورآمینو، آزید و... هستند. این نرم‌کننده‌ها موجب افزایش موازنه اکسیژن، اصلاح خواص بالستیکی و افزایش محتوای انرژی پیشرانه می‌گردند. بر اساس طبقه‌بندی گروه‌های پراثری در نرم‌کننده‌ها، نرم‌کننده‌های آزیدی در رتبه نخست قرار می‌گیرند [۶ و ۷].

از جمله نرم‌کننده‌های آزیدی می‌توان اتیلن گلیکول بیس آزدیواسات (DEGBAA)، دی‌اتیلن گلیکول بیس آزدیواسات (DEGBAA)، تری‌متیلول نیترومتان تری آزدیواسات (TMNTA)، پنتا‌اریتریتول تتراکسیس آزدیواسات (PETKAA) را نام برد. بارگذاری نرم‌کننده‌های پراثری با گرانروی بالا، مقدار مواد جامد در فرمولاسیون پیشرانه‌ها را محدود می‌کند [۶ و ۷].

مهاجرت یک مشخصه عمومی مشاهده شده برای نرم‌کننده‌ها است. پیشرانه‌های کامپوزیتی دارای چندین جزء متحرک هستند. مهاجرت این اجزاء، فرآیند طول عمر را تغییر می‌دهد. پدیده مهاجرت نرم‌کننده

1- Electrothermal
2- Bruker

مخلوط واکنش جدا و با متانول شستشو داده شد. حلال واکنش با دستگاه تبخیرکن چرخان خارج شد. رسوب سفید رنگ (۵) با نقطه ذوب 137°C – 134°C و راندمان ۷۳٪ به‌دست آمد [۱۴ و ۱۵].

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3323$ (OH str), 2927 (C-H str), 1726 (C=O str), 1283 , 1080 (C-O str).

ت) محافظت گروه‌های الکلی استر چند شاخه

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ۱ گرم (۱/۶۶ میلی‌مول) استر چند شاخه‌ای با گروه‌های هیدروکسی انتهایی (۵) در ۱۰ میلی‌لیتر پیریدین حل شد و ۳/۸ گرم (۱۹/۸ میلی‌مول) پارا-تولون سولفونیل کلرید (PTSC) در دمای صفر درجه سلسیوس اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۵۰ ساعت برای کامل شدن واکنش در دمای محیط هم‌زده شد. سپس مخلوط واکنش به ۵۰ میلی‌لیتر آب یخ اضافه شد و با هیدروکلریک اسید ۵ نرمال خنثی شد. پس از آن، با دی‌کلرومتان استخراج گردید. فاز آلی به ترتیب با سدیم بی‌کربنات اشباع و سپس ۲-۳ بار با محلول آب نمک (NaCl) شستشو داده شد. پس از آن، فاز آلی بر روی منیزیم سولفات بدون آب خشک گردید و حلال آن با دستگاه تبخیرکن چرخان تحت فشار کاهش یافته خارج گردید. محصول واکنش یک مایع روغنی بی‌رنگ با راندمان ۴۰٪ به‌دست آمد. در زیر اطلاعات طیفی FT IR این ماده آورده شده است [۱۵].

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3377$ (OH str) 3059 , 2933 (C-H str), 1734 (C=O str), 1375 (S=O str), 1176 (C-O str).

ث) آزیددار کردن استر چند شاخه

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ۰/۵۰ گرم (۲/۲۷ میلی‌مول) از محصول (۶a) در ۱۰ میلی‌لیتر حلال DMSO حل شد. سپس ۰/۲۲ گرم (۰/۳۲ میلی‌مول) سدیم آزید در دمای صفر درجه سلسیوس به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از آن، مخلوط واکنش در دمای 75°C به مدت ۳۰ ساعت تا کامل شدن واکنش هم‌زده شد. سپس مخلوط واکنش درون آب یخ ریخته شد و به‌وسیله دی‌کلرومتان استخراج گردید و ۲-۳ بار با آب نمک شستشو داده شد. فاز آلی بر روی منیزیم سولفات خشک گردید و حلال آن با دستگاه تبخیرکن چرخان تحت فشار کاهش یافته خارج گردید. رسوب سفید رنگ با نقطه ذوب 127°C – 125°C و با راندمان ۵۵٪ به‌دست آمد [۱۵].

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2925$ (C-H str), 2115 (N_3 str), 1746 (C=O str), 1178 (C-O str).

۲-۳-۱- سنتز اتیلن گلیکول بیس کلرواستات (Ab)، تری‌متیلن گلیکول بیس کلرواستات (Ac)، تترامتیلن گلیکول بیس کلرواستات

(Ad) و پنتا‌تری‌تول تتراکسیس کلرواستات (Ae)

در یک بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری یک دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، دین استارک و مبرد، ۵۰ میلی‌مول از الکل مورد نظر و ۱۰۰ میلی‌لیتر تولون قرار داده شد. سپس ۱۲/۲۸ گرم (۱۳۰)

هستند. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با قدرت ۲۵۰ مگاهرتز به‌وسیله دستگاه بروکر ثبت شده و در تمام موارد از تترامتیل‌سیلان (TMS) به‌عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است.

۲-۲- سنتز آزیدواستر چند شاخه‌ای

الف) سنتز ایزوپروپیلیدین-۲،۲-بیس متوکسی پروپیونیک اسید (۲)

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی ۳ گرم (۲۲/۳۶ میلی‌مول) ۲،۲-بیس (هیدروکسی متیل) پروپیونیک اسید (۱)، ۰/۲۱ گرم (۱/۱ میلی‌مول) کاتالیزور پارا-تولون سولفونیک اسید و ۳/۴ گرم (۳۳/۵۴ میلی‌مول) ۲،۲-دی‌متوکسی پروپان در ۲۵ میلی‌لیتر استون حل شد و مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. پس از آن، ۰/۳ میلی‌لیتر محلول آمونیاک/اتانول (۱:۱) اضافه شد تا کاتالیزور خنثی شود. سپس با دستگاه تبخیرکن چرخان حلال واکنش خارج شد. محصول خام در ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل شده و با ۲×۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شد. فاز آلی روی منیزیم سولفات خشک شده و حلال آن خارج شد. رسوب سفید با نقطه ذوب 131°C – 127°C و با راندمان ۵۵٪ به‌دست آمد [۱۴].

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3432$ (O-H str) 2994 (C-H str), 1720 (C=O str), 1259 , 1072 (C-O str).

ب) استری شدن ایزوپروپیلیدین-۲،۲-بیس متوکسی پروپیونیک اسید (۲) و پنتا‌تری‌تول

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی ۱/۸ گرم (۱۰/۳ میلی‌مول) ایزوپروپیلیدین-۲،۲-بیس متوکسی پروپیونیک اسید (۲)، ۰/۳۳ گرم (۲/۴ میلی‌مول) پنتا‌تری‌تول (۳) به همراه ۰/۵۷ گرم (۱/۹۵ میلی‌مول) ۴-دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم پارا-تولون سولفونات (DPTS) در ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان تحت اتمسفر آرگون حل شد. سپس با سرد کردن مخلوط واکنش ۲/۵ گرم (۱۲/۱ میلی‌مول) N,N' -دی‌سیکلو‌هگزیل کربودی‌ایمید (DCC) افزوده و مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت ۱۵ ساعت تحت اتمسفر آرگون هم‌زده شد. پس از آن، مخلوط واکنش صاف شده و با حجم کمی از دی‌کلرومتان شستشو داده شد. حلال واکنش با دستگاه تبخیرکن چرخان خارج شد. رسوب سفید (۴) با نقطه ذوب 133°C – 129°C و راندمان ۴۸٪ به‌دست آمد [۱۵].

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2929$ (C-H str), 1726 (C=O str), 1259 , 1076 (C-O str).

پ) حذف گروه محافظتی استونید از استر

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی ۳/۸ گرم (۵ میلی‌مول) از ماده سنتزی مرحله قبل (۴) در ۴۵ میلی‌لیتر متانول خشک حل شد. سپس ۴ گرم رزین آمبرلیت ۱۲۰ به آن افزوده شد و به مدت ۳ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. پس از آن، رزین از

فشار کاهش یافته به وسیله تبخیرکن چرخان خارج شد. سنتز ترکیبها (b-e) با اطلاعات طیفی مورد تأیید قرار گرفت.

- اتیلن گلیکول بیس آزیدو استات (9b) به صورت مایع روغنی به رنگ قهوه‌ای با راندمان ۸۲٪ به دست آمد.

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2964$ (C-H str), 2110 (N_3 str), 1748 (C=O str), 1192 (C-O str).

- تری متیلن گلیکول بیس آزیدو استات (9c) به صورت مایع روغنی به رنگ قهوه‌ای روشن با راندمان ۸۵٪ به دست آمد.

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2966$ (C-H str), 2109 (N_3 str), 1744 (C=O str), 1188 (C-O str). $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, ppm, CDCl_3): $\delta = 4/3.0$ (t, 4H, CH_2O), $3/9.1$ (s, 4H, CH_2N_3), $2/1$ (m, 2H, CH_2CH_2).

- تترا متیلن گلیکول بیس آزیدو استات (9d) به صورت مایع روغنی به رنگ قهوه‌ای روشن با راندمان ۹۲٪ به دست آمد.

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2972$ (C-H str), 2114 (N_3 str), 1752 (C=O str), 1200 (C-O str). $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, ppm, CDCl_3): $\delta = 4/2.4$ (t, 4H, CH_2O), $3/8.9$ (s, 4H, CH_2N_3), $1/8.0$ (m, 4H, CH_2CH_2).

- پنتا ریتریتول تتراکسیس آزیدو استات (9e) به صورت مایع روغنی به رنگ قهوه‌ای تیره با راندمان ۶۹٪ به دست آمد.

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2966$ و 2915 (C-H str), 2105 (N_3 str), 1746 (C=O str), 1182 (C-O str). $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, ppm, CDCl_3): $\delta = 4/3$ (s, 8H, CH_2O), $3/9.8$ (s, 8H, CH_2N_3).

۲-۴- آزمون مهاجرت نیتروگلیسرین

در بررسی میزان مهاجرت یک نرم کننده در ماتریس پلیمری، تاکنون روش‌های مختلفی پیشنهاد شده که در این تحقیق با توجه به امکانات موجود، روش آزمون ساندویچ برای بررسی مهاجرت نیتروگلیسرین در پیشراشه جامد دویا به استفاده شده است [۱۹-۲۲]. در این روش، ابتدا نمونه‌های مورد آزمایش (عایق حاوی نرم کننده) به صورت ورقه یا صفحه‌ای بریده شده، آنگاه در تماس با دو لایه سوخت تحت شرایط تعریف شده (دمای 25°C) قرار داده شدند. در پایان میزان مهاجرت نرم کننده از طریق اختلاف در وزن عایق‌ها اندازه گیری شد.

۲-۴-۱- آماده سازی نمونه

برای تهیه فیلم‌های عایق از اتیل سلولوز، ۱ گرم اتیل سلولوز در ۲۵ میلی لیتر دی کلرومتان حل شده و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس ۵٪ وزنی از نرم کننده سنتز شده به محلول اتیل سلولوز اضافه شده و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد. محلول ویسکوز در قالب‌هایی با سطح شیشه‌ای به ابعاد 7×7 سانتی متر ریخته شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط نگهداری شد تا حلال دی کلرومتان تبخیر گردد. سپس فیلم به دست آمده به شکل دیسک‌هایی با قطر $10 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ و ضخامت 0.2 mm برش داده شدند.

میلی مول) کلرواستیک اسید (۷) پودر شده و 0.79 گرم ($1/6$ میلی مول) پارا-تولون سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد و محصول جانبی آب به وسیله دین استارک جمع آوری گردید. پس از آن، مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شده و حلال تولون تحت فشار کاهش یافته با تبخیرکن چرخان خارج شد. سپس به باقیمانده ۲۰ میلی لیتر دی کلرومتان اضافه شده و به ترتیب با ۵۰ میلی لیتر محلول اشباع سدیم بی کربنات و سدیم کلرید اشباع شستشو داده شد. پس از آن، فاز آلی جدا شده و بر روی منیزیم سولفات خشک شد. سپس حلال دی کلرومتان تحت فشار کاهش یافته با تبخیرکن چرخان خارج شد [۱۶ و ۱۷]. سنتز ترکیبها (b-e) با اطلاعات طیفی مورد تأیید قرار گرفت.

- اتیلن گلیکول بیس کلرواستات (8b) به صورت مایع روغنی به رنگ زرد روشن با راندمان ۶۷٪ به دست آمد.

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2964$ (C-H str), 1756 (C=O str), 1176 (C-O str), 782 (C-Cl str).

- تری متیلن گلیکول بیس کلرواستات (8c) به صورت مایع روغنی به رنگ قهوه‌ای روشن با راندمان ۸۷٪ به دست آمد.

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2964$ (C-H str), 1752 (C=O str), 1172 (C-O str), 790 (C-Cl str).

- تترا متیلن گلیکول بیس کلرواستات (8d) به صورت یک ماده جامد سفید مایل به زرد با راندمان ۷۰٪ و نقطه ذوب 79°C به دست آمد.

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2962$ (C-H str), 1748 (C=O str), 1200 (C-O str), 784 (C-Cl str).

- سنتز پنتا ریتریتول تتراکسیس کلرواستات (8e) به صورت رسوب سفید مایل به زرد با نقطه ذوب 95°C و با راندمان ۸۳٪ به دست آمد. در سنتز این ترکیب مقدار کلرواستیک اسید و پارا-تولون سولفونیک اسید دو برابر استفاده شد.

FT IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2970$ (C-H str), 1754 (C=O str), 1164 (C-O str), 792 (C-Cl str).

۲-۳-۲- سنتز اتیلن گلیکول بیس آزیدو استات (9b)، تری متیلن گلیکول بیس آزیدو استات (9c)، تترا متیلن گلیکول بیس آزیدو استات (9d) و پنتا ریتریتول تتراکسیس آزیدو استات (9e) [۱۷، ۱۸]

در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی 0.05 مول از کلرواستات (b-e) ۸ سنتز شده و 150 میلی لیتر دی متیل سولفوکسید (۲ درصد آب) قرار داده شد و هم زده شد تا حل شود. سپس با سرد کردن محلول به آرامی $4/06$ گرم (0.06 مول) سدیم آزید به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای 40°C حرارت داده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شد و به 100 میلی لیتر آب یخ اضافه شد و با دی کلرومتان (3×30) استخراج شد. پس از آن، فاز آلی بر روی منیزیم سولفات خشک شد و حلال دی کلرومتان تحت

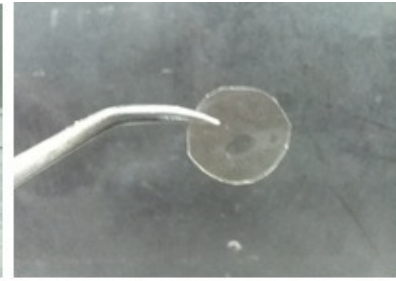
روی آن‌ها وزنه‌ای قرار داده شد تا تماس کامل سطح عایق با پیش‌رانه صورت گیرد. پس از آن، نمونه‌ها در دمای 25°C قرار داده شدند. بعد از گذشت هر ۲ ساعت، دیسک‌های اتیل سلولز و نرم‌کننده از لایه‌های سوخت جدا و میزان اختلاف وزن آن‌ها به‌عنوان تابعی از میزان مهاجرت نیتروگلیسرین ثبت شد. اندازه‌گیری وزن دیسک‌ها هر ۲ ساعت یک‌بار به مدت ۱۰ ساعت تکرار شد (شکل ۱).

۲-۴-۲- روش انجام آزمون

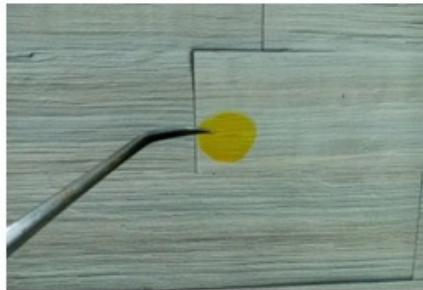
بعد از فراهم شدن شرایط انجام آزمایش، نمونه‌های مورد آزمایش باید به‌صورت دیسک‌هایی با دقت 0.001g وزن شوند و میانگین ضخامت آن‌ها باید 0.2mm باشد. نمونه‌های مورد آزمایش بین دو لایه سوخت قرار داده شد، به‌طوری‌که دارای محورهای منطبق بوده و مجموعه تشکیل ساندویچ بدهند. سپس مجموعه تشکیل شده بین دو صفحه آلومینیمی قرار داده شد. پس از قرار دادن مجموعه بین دو سطح، بر



(ب)



(الف)



(د)



(ت)



(پ)

شکل ۱- مراحل آزمون ساندویچ. (الف) فیلم عایق شامل اتیل سلولز و نرم‌کننده‌های آزدواستر سنتزی، (ب) قرار گرفتن فیلم عایق بین دو لایه سوخت دو پایه، (پ) قرار گرفتن فیلم عایق و سوخت دوپایه بین دو صفحه آلومینیمی، (ت) قرار دادن مجموعه بین دو سطح و (ث) جدا کردن دیسک‌های اتیل سلولز و نرم‌کننده از لایه‌های سوخت.

ایزوپروپیلیدین-۲، ۲-بیس متوکسی پروپیلونیک اسید (۲) با پنتااریتریتول در حضور ۴-دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم پارا- تولوئن سولفونات (DPTS) و N,N' -دی‌سیکلوهگزیل کربودی‌ایمید (DCC) در دمای محیط واکنش داده و ترکیب (۴) تهیه شد. حذف گروه محافظتی استونیدی از ترکیب (۴) در حضور آمبرلیت و در حلال متانول انجام شد. محافظت گروه‌های هیدروکسیل الکل هشت شاخه‌ای (۵) با پارا- تولوئن سولفونیل کلرید (PTSC) در دمای صفر درجه سیلسیوس و در حضور پیریدین صورت گرفت و ترکیب (۶a) سنتز شد (شکل ۳).

آزدواسترهای سنتز شده از مسیر واکنش الکل یا الکل با گروه‌های هیدروکسیل محافظت شده با کلرواستیک اسید به‌منظور تولید هالو استر مربوط و در ادامه جایگزین کردن استخلاف هالوژن با گروه آزد پیش می‌روند. سازوکار آزددار شدن از طریق واکنش جانشینی هسته دوستی نوع دوم پیش می‌رود (شکل ۴).

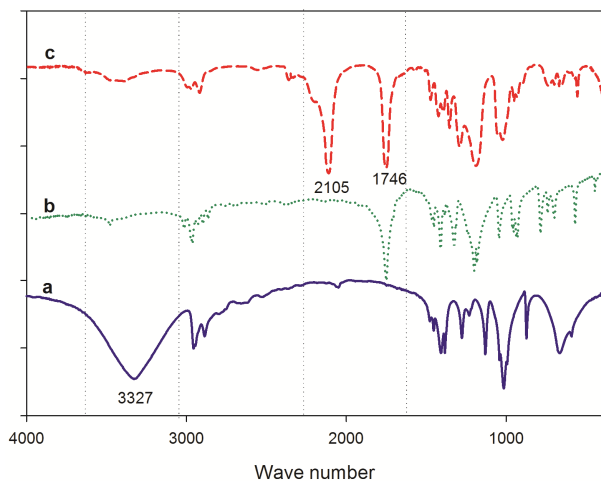
۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز ترکیبات آزدواستر

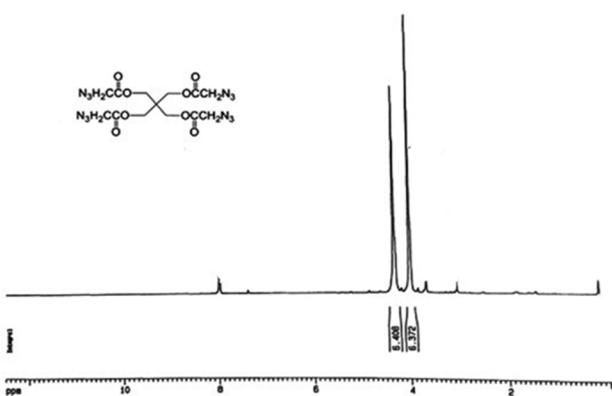
در دهه‌های اخیر تعداد زیادی از ترکیبات آزد آلی در مقالات گزارش شده است که از میان این ترکیبات، نرم‌کننده‌های آزدواستر به‌عنوان مهم‌ترین زیرمجموعه نرم‌کننده‌های پارانرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این تحقیق پنج نرم‌کننده پارانرژی تری‌متیلن‌گلیکول بیس آزدواستات (TMGBAA)، اتیلن‌گلیکول بیس آزدواستات (EGBCA)، تری‌متیلن‌گلیکول بیس آزدواستات (TMGBAA)، پنتااریتریتول تتراکسیس آزدواستات (PETKAA) و آزدواستر هشت شاخه‌ای (HB-AZ) سنتز شدند (شکل ۲).

برای سنتز الکل هشت شاخه‌ای گروه‌های هیدروکسیل ۲، ۲-بیس (هیدروکسی متیل) پروپیلونیک اسید (۱) با دی‌متوکسی پروپان در حضور کاتالیزور پارا-تولوئن سولفونیک اسید محافظت شد. سپس

در طیف $^1\text{H-NMR}$ پیک یکتایی در ناحیه ppm ۴/۳ با انتگرال ۸ پروتون مربوط به پروتون های CH_2O و پیک یکتایی در ناحیه ppm ۳/۹۸ با انتگرال ۸ پروتون مربوط به پروتون های CH_2N_3 مشاهده می شود (شکل ۶).



شکل ۵- طیف FT-IR پنتاریتریول (a)، پنتاریتریول تتراکسیس کلرواستات (b)، پنتاریتریول تتراکسیس آزیدواستات (c).

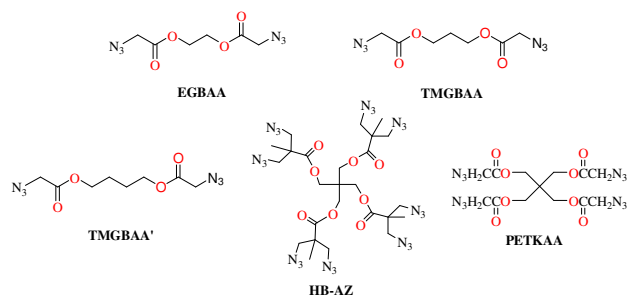


شکل ۶- طیف $^1\text{H-NMR}$ پنتاریتریول تتراکسیس آزیدواستات (حلال CDCl_3).

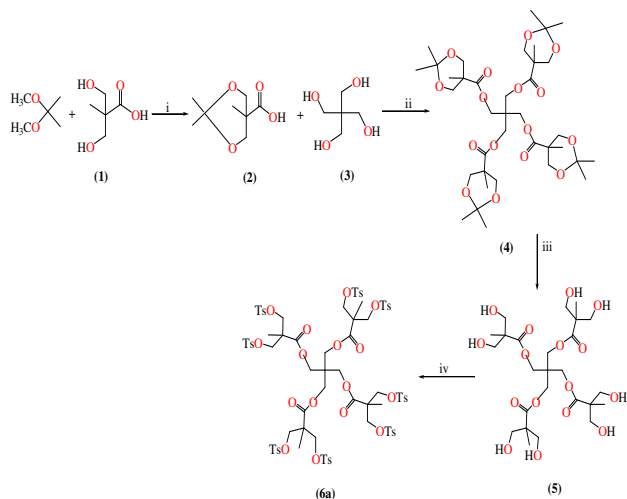
در جدول (۱) راندمان و حالت فیزیکی نرم کننده های مونواتیلن (EGBAA)، تری متیلن (TMGBAA) و تترا متیلن گلیکول بیس آزیدواستات (TMGBAA')، پنتاریتریول تتراکسیس آزیدواستات (PETKAA) و آزیدو استر هشت شاخه ای (HB-AZ) آورده شده است.

جدول ۱- راندمان و حالت فیزیکی آزیدواسترهای سنتز شده.

نمونه	راندمان (%)	حالت فیزیکی
EGBAA	۸۲	مایع روغنی به رنگ قهوه ای
TMGBAA	۸۵	مایع روغنی به رنگ قهوه ای روشن
TMGBAA'	۹۲	مایع روغنی به رنگ قهوه ای روشن
PETKAA	۶۹	مایع روغنی به رنگ قهوه ای تیره
HB-AZ	۵۵	رسوب سفید رنگ با نقطه ذوب $125-127^\circ\text{C}$

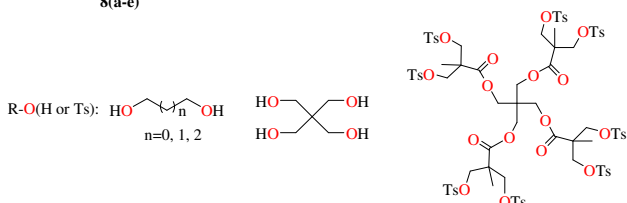
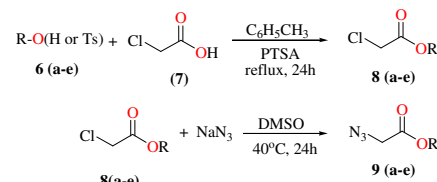


شکل ۲- ساختار نرم کننده های پزانرژی سنتز شده بر پایه آزیدواستر.



(i) p-TSA (ii) DPTS/DCC, 15 h, RT (iii) Amberlite, MeOH, 3 h (iv) p-TSC, pyridine, RT, 50 h

شکل ۳- مراحل سنتز الکل محافظت شده هشت شاخه ای.



شکل ۴- شمای روش سنتز نرم کننده های پزانرژی آزیدواستر.

سنتز آزیدواسترها به کمک طیف FT-IR تأیید شد. در طیف FT-IR کلرواستات ها نوار جذب در ناحیه حدود 1750 cm^{-1} مربوط به C=O گروه کربونیل است. ناپدید شدن پیک پهن در ناحیه حدود 3200 cm^{-1} و ظهور پیک در ناحیه 1750 cm^{-1} نشان دهنده واکنش کامل الکل های مورد نظر با کلرواستیک اسید است. همچنین در ترکیب های آزیدو استر، نوار جذب در ناحیه 2110 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه N_3 نشان دهنده جایگزینی گروه آزید در کلرواستات ها است (شکل ۵).

۳-۲- بررسی مهاجرت نیتروگلیسرین

وزنی از نرم‌کننده‌های سنتزی مختلف مورد بررسی قرار گرفت و از بین آن‌ها نمونه حاوی نرم‌کننده آزدیواستر چند شاخه‌ای (HB-AZ) با بیشترین درصد مهاجرت در مدت ۱۰ ساعت به دلیل دارا بودن بیشترین جاذبه استری بین نرم‌کننده و نیتروگلیسرین، نمونه بهتری نسبت به بقیه برای کاهش مهاجرت نیتروگلیسرین در سوخت مشاهده گردید. این بیشترین میزان تأثیر در کاهش مهاجرت، همان‌طوری که از ساختارهای شکل (۲) برمی‌آید مربوط به ترکیب (HB-AZ) است، زیرا بیشترین گروه‌های استری نسبت به سایر نرم‌کننده‌های سنتز شده در این تحقیق را داراست. مقادیر محاسبه شده مهاجرت در جدول (۳) آمده است.

جدول ۳- مقدار افزایش وزن عایق و میزان مهاجرت نیتروگلیسرین از پیشرانه به سمت عایق.

زمان نرم‌کننده	جذب نیتروگلیسرین (درصد وزنی)، زمان (ساعت)				
	۲	۴	۶	۸	۱۰
EGBAA	۲/۲	۳/۷	۴/۹	۶/۷	۸/۹
TMGBAA	۲/۵	۳/۹	۵/۲	۷/۱	۹/۶
TMGBAA'	۲/۸	۴/۶	۵/۷	۷/۶	۱۰/۱
PETKAA	۳/۴	۵/۳	۶/۹	۸/۷	۱۱/۳
HB-AZ	۳/۹	۵/۶	۷/۲	۸/۹	۱۲/۶
عایق (اتیل سلولز)	۰/۸	۲/۵	۴/۳	۵/۱	۶

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه عایق حاوی نرم‌کننده دی‌بوتیل فتالات بیشترین میزان مهاجرت و نمونه شامل عایق صنعتی کمترین میزان مهاجرت را دارد. با افزودن نرم‌کننده‌های سنتز شده به فیلم عایق اتیل سلولز، میزان مهاجرت به ترتیب آزدیواستر چند شاخه‌ای < پنتاریتریتول تتراکسیس آزدیواستات < تترامتیلن گلیکول بیس آزدیواستات < تری‌متیلن گلیکول بیس آزدیواستات < اتیلن گلیکول بیس آزدیواستات است. آزدیواستر چند شاخه‌ای و پنتاریتریتول تتراکسیس آزدیواستات با بیشترین گروه‌های استری در جذب نیتروگلیسرین در میزان مهاجرت تأثیر به مراتب بیشتری را نسبت به بقیه دارند. همچنین با توجه به مشابه بودن ساختار شیمیایی سه نرم‌کننده دیگر، مشاهده شد که سازوکار غالب مهاجرت که باعث تغییر در میزان مهاجرت NG می‌شود از نوع سازوکار فیزیکی بوده و به شکل و اندازه مولکول نرم‌کننده و اثری که بر حجم آزاد می‌گذارد، بستگی دارد. به همین دلیل تترامتیلن گلیکول بیس آزدیواستات با بیشترین اندازه صرف نظر از داشتن دو گروه‌های آزدیواستر مثل سایر نرم‌کننده‌ها باعث ایجاد حفره در فیلم عایق و جذب بیشتر نیتروگلیسرین شده که این امر به نوبه خود اثر بیشتری در میزان مهاجرت دارد (شکل ۷).

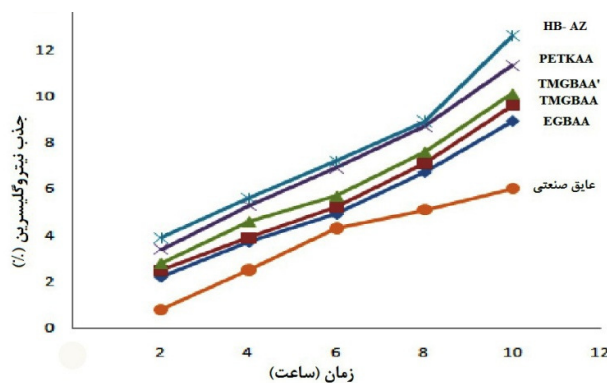
تغییر در میزان نیتروگلیسرین به‌طور قابل توجهی بر روی خواص مکانیکی پیشرانه تأثیر می‌گذارد. به همین علت تبخیر و مهاجرت نیتروگلیسرین از پیشرانه‌های دوپایه به یک موضوع بسیار مهم تبدیل شده است. راهکارهای مختلفی برای جلوگیری از مهاجرت نرم‌کننده از پیشرانه ارائه شده است. هر چند اصلاحات انجام شده بر روی سطح تا حدودی از مهاجرت نرم‌کننده به سطح جلوگیری کرده است، اما هرگز نتوانسته از حرکت آن‌ها از ماتریس به سمت سطح ممانعت کند و تنها مانع از قرار گرفتن این مواد بر روی سطح می‌شوند. بنابراین، همچنان پراکندگی غیر یکنواخت نرم‌کننده‌ها در ماتریس پیشرانه که بر اثر مهاجرت ایجاد می‌شود، بعد از اصلاح سطح نیز به وجود خواهد آمد که خصوصیات خوب پیشرانه را مختل کرده و باعث سوختن غیر یکنواخت آن‌ها می‌شود. ارائه یک راهکار جدید برای کاهش مهاجرت بر اساس اصلاح ماتریس پیشرانه الزامی است به‌طور کلی می‌توان مهاجرت NG را در ماتریکس NC به دو عامل نسبت داد: الف- دافعه الکترواستاتیک گروه‌های الکترون کشنده نیتراتو ($-NO_2$) بین NC و NG که منجر به بیرون رانده شدن NG از داخل ماتریکس به سمت عایق می‌شود، ب- جاذبه الکترواستاتیک بین گروه‌های الکترون دهنده استری موجود در عایق و گروه‌های الکترون کشنده نیتراتو موجود در NG که باعث جذب NG به سمت عایق می‌شود. بر اساس سازوکار ذکر شده مشخص است که گروه‌های نیتراتو تمایل زیادی به گروه‌های استری از خود نشان می‌دهند و می‌توانند با آن‌ها به‌صورت الکترواستاتیکی برهم‌کنش دهند. بنابراین می‌توان فرض کرد که افزایش افزودنی‌های استری در داخل ماتریکس پیشرانه بتواند راهکار مناسبی برای کاهش مهاجرت NG باشد، زیرا گروه‌های استری از یک سمت موجب جذب گروه‌های نیتراتو موجود در ماتریکس NC می‌شوند و از طرف دیگر می‌توانند نرم‌کننده NG را به خود جذب کند، در نتیجه می‌توانند مهاجرت را تا نسبت بسیار زیادی کاهش دهند.

بنابراین هدف اصلی این تحقیق بر این مبنا قرار گرفت تا بتوان با اصلاح ماتریس پیشرانه NC-NG از مهاجرت NG به خارج از پیشرانه جلوگیری شود. یکی از روش‌های پیشنهاد شده برای کاهش مهاجرت NG افزودن انواعی از نرم‌کننده‌های استری و پلی‌استری است که می‌توانند هم به‌عنوان افزودنی و هم به‌عنوان جایگزین نرم‌کننده مورد استفاده قرار گیرند.

در این پژوهش فرض بر این شده که هر چه نرم‌کننده اضافه شده به فیلم عایق بتواند بیشترین افزایش وزن در نتیجه جذب نیتروگلیسرین را دارا باشد به همان میزان در موقع افزودن به فرمولاسیون سوخت می‌تواند در کاهش مهاجرت نیتروگلیسرین مؤثر واقع شود. برای رسیدن به این هدف، مهاجرت نیتروگلیسرین نمونه‌هایی شامل ۵ درصد

- [6] Sitzman, M. E.; Trivedi, N. J.; Skahan, P. B.; Kena, J. A.; Nock, L. A.; Stern, A. G. "Investigation of an *n*-Butyl-*N*-(2-nitroxyethyl)nitramine (BuNENA) Process: Identification of Process Intermediates, By-Products and Reaction Pathways"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2006, 31, 124-130.
- [7] Kumari, D.; Balakshe, R.; Banerjee, S.; Singh, H. "Energetic Plasticizers for Gun and Rocket Propellants"; Rev. J. Chem. 2012, 2, 240-262.
- [8] Gottlie, L.; Bar, S. "Migration of Plasticizer Between Bonded Propellant Interfaces"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2003, 28, 1529-1538.
- [9] Harve, A. R.; Ellertson, J. W. "Elastomeric Rocket Motor Insulation"; US Patent 7,012,107, 2006.
- [10] Huang, Z. P.; Nie, H.; Zhang, Y.; Tan, L.; Yin, H.; Ma, X. "Migration Kinetics and Mechanisms of Plasticizers, Stabilizers at Interfaces of NEPE Propellant/HTPB Liner/EDPM Insulation"; J. Hazard. Mater. 2012, 229, 251-257.
- [11] Agrawal, J. P.; Vergnaud, J. M. "Genesis of Development of Inhibition Technology for Rocket Propellants and Recent Work"; J. Sci. Ind. Res. 1992, 51, 375-382.
- [12] Agrawal, J. P.; Singh, H. "Qualitative Assessment of Nitroglycerin Migration from Double-Base and Composite Modified Double-Base Rocket Propellants: Concepts and Methods of Prevention"; Propellant, Explos., Pyrotech. 1993, 18, 106-110.
- [13] Agrawal, J. P.; Kulkarni, K. S. "Tetrachlorophthalic Anhydride Based Chloropolyesters for Inhibition of Double Base Rocket Propellants"; J. Appl. Polym. Sci. 1986, 32, 5203-5213.
- [14] Ihre, H.; Hult, A.; Fréchet, J. M. J.; Gitsov, I. "Double-Stage Convergent Approach for the Synthesis of Functionalized Dendritic Aliphatic Polyesters Based on 2,2-Bis(Hydroxymethyl)Propionic Acid"; Macromolecules 1998, 31, 4061-4068.
- [15] Pant, C. S.; Wagh, R. M.; Nair, J. K.; Gore, G. M.; Thekkekara, M.; Venugopalan, S. "Synthesis and Characterization of First Generation Dendritic Azidoesters"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2007, 32, 461-467.
- [16] Pant, C. S.; Wagh, R. M.; Nair, J. K.; Gore, G. M.; Venugopalan, S. "Synthesis and Characterization of Two Potential Energetic Azidoesters"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2006, 31, 477-481.
- [17] Drees, D.; Loffel, D.; Messmer, A.; Schmid, K. "Synthesis and Characterization of Azido Plasticizer"; Propellant, Explos., Pyrotech. 1999, 162, 154-162.
- [18] Shaojun, Q.; Huiqing, F.; Chao, G.; Xiaodong, Z.; Xiaoxian, G. "An Azidoester Plasticizer, 1,3-Di(azidoacetoxo)-2,2-di(azidomethyl) Propane (PEAA): Synthesis, Characterization and Thermal Properties"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2006, 31, 205-208.
- [19] Stenson, R. "Chemical and Physical Factors Governing the Storage Life of Solid Propellant Rocket Motors"; AIAA, Paper No. 68-526, 1976, 7-9.
- [20] Potcieter, H. F.; Sanderson, R. D. "NG-Migration into Double-Base Inhibitors. 1. Sorption"; J. Appl. Polym. Sci. 1993, 50, 1761-1772.
- [21] Yang, B.; Bai, Y.; Cao, Y. "Effects of Inorganic Nano-Particles on Plasticizers Migration of Flexible PVC"; J. Appl. Polym. Sci. 2010, 115, 2178-2182.

[۲۲] بابایی، سعید؛ نجفی، علی "تأثیر وجود نرم‌کننده‌های فتالاتی در عایق‌های اتیل سلولز و نانوکامپوزیت اتیل سلولز/اسیلیکا بر مهاجرت نیتروگلیسرین از یک پیشرانده دوپایه"؛ مجله علمی پژوهشی مواد پرنرژری، سال یازدهم، شماره ۳، صفحه ۵۹، ۱۳۹۵.



شکل ۷- مقایسه تأثیر نرم‌کننده‌های سنتز شده آزدیواستات بر میزان مهاجرت نیتروگلیسرین.

۴- نتیجه‌گیری

نرم‌کننده‌های آزدیواستری، گروهی از نرم‌کننده‌های پرنرژری هستند که سازگاری خوبی با اجزای بایندرهای پرنرژری موجود در پیشرانده‌های جامد دارند. آزدیواستری‌ها سنتز شده به‌عنوان نرم‌کننده پرنرژری تنها در صنایع نظامی قابل استفاده هستند. با توجه به کاربردهای متنوع و فراوان پیشرانده‌های دوپایه در صنایع نظامی و بحث مهاجرت NG در سوخت‌های دوپایه استفاده از این نوع نرم‌کننده‌های پرنرژری هم می‌تواند باعث کاهش مهاجرت NG شود و هم‌دمای سوختن پیشرانده را بالا ببرد. آزدیواستری‌ها به دلیل حضور گروه‌های آزدی دارای سطح انرژی بالا و همچنین به خاطر وجود گروه‌های استری از خاصیت نرم‌کنندگی خوبی برخوردار هستند. بنابراین انتظار می‌رود ترکیباتی که دارای گروه‌های آزدی و استری بیشتری باشند در مقایسه با سایرین بهتر عمل کنند.

نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که از بین نرم‌کننده‌های سنتز شده آزدیواستری چند شاخه‌ای و پنتاآزیدیتول تتراکسیس آزدیواستات (PETKAA) به دلیل دارا بودن تعداد بیشتر گروه‌های استری (گروه استری NG را جذب می‌کند و از مهاجرت NG جلوگیری می‌کند) بیشترین تأثیر در مهاجرت NG را داشته و به‌عنوان نرم‌کننده مناسب‌تر عمل می‌کند.

مراجع

- [1] Frankel, E. N.; Pryde, E. H. "Acetoxyethyl Derivatives of Polyunsaturated Fatty Triglycerides as Primary Plasticizers for Polyvinylchloride"; US Patent 4,083,816, 1978.
- [2] Highsmith, T. K.; Doll, D. W.; Cannizzo, L. F. "Energetic Plasticizer, and Explosive and Propellant Composition Containing Same"; US Patent 6,425,966, 2002.
- [3] Seymou, R. B.; Deanin, R. D. "History of Polymeric Composites"; VNU Science Press: Netherlands, 1986.
- [4] Wypych, G. "Handbook of Plasticizers"; John Wiley & Sons, 2004.
- [5] Shuppan, K. "Energy Materials Handbook"; Japan Explosives Society, 1999.