

## تعیین رابطه میان حساسیت به ضربه و حساسیت الکترواستاتیکی ترکیبات نیتروی پرنرژتی به روش رگرسیون خطی چندگانه

نرگس زهری<sup>۱\*</sup>، صادق مرعشی منش<sup>۲</sup>

۱- استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، ۲- کارشناس ارشد دانشگاه علم و صنعت

(تاریخ وصول: ۹۷/۱/۳۱، تاریخ پذیرش: ۹۷/۷/۲۴)

### چکیده

در این تحقیق، ضمن مطالعه رابطه میان حساسیت الکترواستاتیکی ترکیبات نیتروی پرنرژتی با حساسیت به ضربه آن‌ها، عوامل ساختاری‌ای که می‌تواند در بروز حساسیت بالای این مواد نسبت به محرک‌های خارجی مانند ضربه و یا تخلیه الکترواستاتیکی مؤثر باشد، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج تحقیق نشان داده که تعداد گروه عاملی  $NH_2$  و نسبت تعداد اتم‌های اکسیژن موجود در ساختار شیمیایی ترکیب به تعداد اتم‌های هیدروژن ( $\frac{n_O}{n_H}$ ) و برخی عوامل ساختاری دیگر از مهم‌ترین عواملی هستند که در میزان حساسیت‌های مذکور اثرگذار هستند. یکی از نتایج مهم این تحقیق آن است که با داشتن یکی از این مقادیر حساسیت، می‌توان به پیش‌بینی مقدار خاصیت دیگر با قابلیت اطمینان بالا اقدام نمود. ضریب تعیین مدل استخراج شده، ۰/۹۹ و مقدار انحراف ریشه میانگین مربعات و متوسط انحراف مطلق نتایج پیش‌بینی شده، به ترتیب ۲/۰۹ و ۲/۷۹ است. این مدل به کمک روش رگرسیون خطی چندگانه استخراج شده است و قابلیت اعتبار مدل و همچنین توان پیش‌بینی‌کنندگی آن به کمک روش‌های آماری مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به آنکه در حال حاضر سازوکار دقیق آغازش مواد پرنرژتی در مقابل محرک‌های خارجی به خوبی شناخته نشده است، شناخت عوامل ساختار شیمیایی مؤثر در بروز حساسیت‌های انفجاری این مواد، می‌تواند به طراحی و سنتز ترکیبات جدید با خواص ایده‌آل و ایمنی مناسب منجر شود.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات نیتروی پرنرژتی، حساسیت به ضربه، حساسیت الکترواستاتیکی، روش رگرسیون خطی چندگانه.

## Determination of the Relationship between Impact Sensitivity and Electrostatic Sensitivity of Nitro Energetic Compounds through Multiple Linear Regression Method

N. Zohari\*, S. Marashi Manesh

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 4/20/2018, Accepted: 10/16/2018)

### Abstract

In this study the relationship between impact sensitivity and electrostatic sensitivity of energetic nitro compounds is investigated. Furthermore, the most important molecular descriptors which affect this correlation are studied. The results showed that the ratio of number of the oxygen atoms to hydrogen atoms ( $\frac{n_O}{n_H}$ ), and the number of amino groups ( $NH_2$ ) have important roles in the proposed model. The coefficient of the new correlation is determined to be 0.99. Also, the root mean square deviation (RMSD) and the average absolute deviation (AAD) are 2.79 and 2.09 J, respectively. Currently exact mechanism of initiation of energetic materials against external stimuli is not well realized. In this paper, we investigated the relationship between impact sensitivity and electrostatic sensitivity of Nitro Energetic Compounds to recognize the effect of structural factors in the development of this sensitivity using Multiple Linear Regression Method. The proposed model can also be applied for the design of novel energetic nitro compounds.

**Keywords:** Energetic Nitro Compounds, Impact Sensitivity, Electrostatic Sensitivity, Multiple Linear Regression Method.

## ۱- مقدمه

مواد پرنرزی<sup>۱</sup> شامل مواد منفجره<sup>۲</sup>، پیشرانها<sup>۳</sup> و ترکیبات پیروتکنیک<sup>۴</sup> برای اهداف متعدد نظامی و کاربردهای صنعتی در دهه‌های اخیر بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱ و ۲]. این مواد می‌توانند به‌عنوان سامانه‌های ذخیره قابل کنترل انرزی شیمیایی در نظر گرفته شوند. پیشرانها و پیروتکنیکها انرزی خود را در بازه زمانی به نسبت طولانی و به‌طور آهسته در طی واکنش سوختن آزاد می‌کنند، که اغلب برای رسیدن به واکنش کامل چندین ثانیه طول می‌کشد. اما در طرف مقابل مواد منفجره انرزی خود را در بازه زمانی میلی‌ثانیه آزاد می‌کنند. با وجود این تفاوتها، مواد منفجره، پیشرانها و ترکیبات پیروتکنیک شباهت شیمیایی زیادی دارند. در واقع در فرمولاسیون پیشرانها مواد منفجره هر چند در مقادیر کم استفاده شده‌اند [۳ و ۴].

بهبود کارایی مواد پرنرزی، یک نیاز مداوم است. مواد پرنرزی ایده‌آل و مطلوب هم باید محتوای انرزی بالایی داشته باشند و هم از ایمنی کافی برخوردار باشند، ضمن آنکه باید مقرون به صرفه نیز باشند [۱]. مواد پرنرزی معمولاً انرزی خود را از طریق انفجار آزاد می‌کنند. انفجار شیمیایی نتیجه یک واکنش شیمیایی در فاصله زمانی فوق‌العاده کوتاه است و با تولید مقدار زیادی انرزی و گاز همراه است. در طی یک انفجار شیمیایی به علت سرعت بالای واکنش، فضای محدود (ظرف واکنش)، دمای بالا (چندین هزار درجه)، فشار زیاد (چند صد اتمسفر) ایجاد می‌شود که می‌تواند باعث تولید موج انفجار شود [۲].

حساسیت به ضربه به‌ویژه در زمینه حمل و نقل و ذخیره‌سازی مواد پرنرزی یکی از مهم‌ترین مباحث از حیث ایمنی است. با توجه به هزینه بسیار کمتر پیش‌بینی حساسیت به ضربه مواد پرنرزی نسبت به آزمون‌های پر هزینه و پر مخاطره مواد پرنرزی، این‌گونه پیش‌بینی‌ها را مرکز توجهات بسیاری از محققان قرار داده است. در کنار این فواید، بررسی تأثیر عوامل ساختاری این مواد در بروز حساسیت‌های انفجاری در آن‌ها، به محققین علوم مواد پرنرزی کمک می‌کند تا در طراحی مواد پرنرزی جدید، به طراحی موادی بپردازند تا ضمن داشتن عملکرد مناسب از ایمنی لازم نیز برخوردار باشند. با توجه به نامشخص بودن سازوکار دقیق آغازش این مواد توسط محرک‌های خارجی برای دانشمندان و محققین مواد پرنرزی این‌گونه بررسی‌ها (تأثیر عوامل ساختاری) به تفسیر سازوکار آغازش کمک خواهد کرد.

حساسیت مواد پرنرزی پارامتری است که تعیین می‌کند در دما و فشار عادی، نمونه تحت محرک‌های خارجی با چه سرعتی واکنش می‌دهد. حساسیت مواد پرنرزی به‌عنوان یک نگرش مفید درباره ایمنی و قابلیت اطمینان هنگام کار با این مواد، می‌تواند کانون توجه بسیاری تحقیقات

نظری و تجربی باشد. حساسیت مواد پرنرزی تحت تأثیر فاکتورهای پیچیده زیادی از جمله ساختار کریستالی است. ساختار کریستالی<sup>۵</sup> یک خاصیت ذاتی مواد پرنرزی است در حالی که حالت فیزیکی، فرم کریستالی، اندازه دانه‌های کریستالی هم می‌تواند روی خواص حساسیتی این دسته از مواد تأثیر بگذارد. به‌علاوه، دمای ابتدایی، چگالی بارگیری، نوع مواد منفجره، محرک خارجی و غیره روی اندازه‌گیری حساسیت تأثیر می‌گذارد. عوامل محرک خارجی می‌توانند ضربه، شوک، حرارت، تخلیه الکتریکی، اصطکاک و... باشند. جهت بررسی خطرات این مواد دستگاه‌های آزمون و تکنیک‌های مناسبی مورد نیاز است [۵ و ۶]. حضور برخی گروه‌های عاملی در یک ترکیب سبب افزایش سطح انرزی و ایجاد فشارهایی در مولکول و ناپایداری ترکیب می‌شوند و در نتیجه ترکیب آسان‌تر در معرض انفجار قرار می‌گیرد [۶].

بسیاری از خصوصیات مواد منفجره در ترکیبات با محتوای نیتروژن بالا وجود دارد که آن‌ها را کاندیداهای مناسبی برای جایگزینی ترکیبات پرنرزی رایج کرده است از جمله گرمای تشکیل بالای آن‌ها را می‌توان نام برد. از احتراق چنین ترکیباتی، انرزی زیادی آزاد می‌شود و اغلب عملکرد بالایی از خود نشان می‌دهند. محتوای نیتروژن بالا در چنین ترکیباتی موجب چگالی بلوری بالا می‌شود که به‌تبع آن و بر اساس رابطه کاملت- جاکوب منجر به افزایش عملکرد این مواد می‌شود [۷].

$$P = 1.558\rho^2\theta \quad (۱)$$

$$D = 1.01\theta^{1/2}(1 + 1.3\rho_0) \quad (۲)$$

$$\theta = 0.4889N(\bar{M}Q)^{1/2} \quad (۳)$$

که در این روابط، P فشار انفجار، D سرعت انفجار،  $\rho$  چگالی کریستالی ترکیب بر حسب  $\text{g.cm}^{-3}$ ، N تعداد مول‌های گازی که در اثر انفجار یک گرم ماده آزاد می‌شود، M متوسط جرم مولکولی محصولات ناشی از انفجار و Q گرمای انفجار بر حسب  $\text{cal.g}^{-1}$  است. همان‌گونه که از روابط (۱ تا ۳) مشخص است با افزایش چگالی ترکیب، کارایی آن افزایش می‌یابد. علاوه بر روش تجربی کاملت - جاکوب، روش‌های محاسباتی دیگری نیز برای تخمین سرعت و فشار انفجار ارائه شده‌اند [۸ و ۹].

یکی از ساده‌ترین راه‌ها برای بالا بردن مقاومت گرمایی و کاهش حساسیت مواد پرنرزی، ایجاد استخلاف‌هایی از گروه آمینو ( $\text{NH}_2$ ) روی حلقه بنزنی است که دارای گروه‌های نیترو هست. وجود گروه آمینو (الکترون دهنده) در کنار گروه نیترو (الکترون کشنده) باعث به وجود آمدن پدیده فشار - کشش<sup>۶</sup> و ایجاد ساختار رزونانسی شده و همچنین پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی ایجاد می‌کند که باعث استحکام ساختار شیمیایی مولکول و افزایش پایداری حرارتی آن می‌شود.

5- Crystalline Structure  
 6- Push-Pull

1- Energetic Materials  
 2- Explosives  
 3- Propellants  
 4- Pyrotechnics

تعدادی خازن، یک الکتروتود سوزنی فولادی، یک نگهدارنده نمونه که مواد منفجره درون آن قرار می‌گیرند و به زمین متصل است، است. پس از قرارگیری نمونه روی صفحه فلزی مخصوص، تخلیه الکتریکی صورت می‌گیرد. تخلیه الکتریکی تا زمانی که جرقه بین آند و الکتروتود دیگر صورت بگیرد به آرامی بالا می‌رود. آغازش همراه دود، شعله، فلاش، صدای انفجار خواهد بود.

انرژی جرقه متناسب با هر خازن است، با ظرفیت در مدار تخلیه، سطح انرژی را می‌توان تغییر داد، تا آغازش نمونه آغاز شود [۱۱ و ۱۲]. برای تعیین حساسیت به ضربه از انواع مختلف دستگاه‌های آزمون ضربه مانند دستگاه‌های سقوط چکش<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. در همه این دستگاه‌ها در اصل یک کار انجام می‌شود: نمونه مورد آزمون در معرض سقوط وزنه قرار می‌گیرد و پارامترهای جرم و ارتفاع وزنه‌ای که باعث شروع آغازش می‌شود، اندازه‌گیری می‌شود. تفاوت اصلی بین دستگاه‌ها به طراحی و شیوه قرارگیری نمونه هنگام سقوط وزنه مربوط است [۱۱ و ۱۲].

برای تخمین انواع حساسیت‌های انفجاری مواد پرنرژی در سالیان اخیر روش‌های مختلفی گزارش شده است [۱۸-۱۵]. در این گزارش‌ها سعی شده تا با بررسی عوامل ساختاری مؤثر بر میزان حساسیت ترکیبات پرنرژی، راهکاری برای تخمین و پیش‌بینی این پارامترها معرفی گردد. همچنین در تحقیقاتی که در سالیان اخیر گزارش شده، سعی شده تا به منظور روشن شدن سازوکار آغازش توسط محرک‌های خارجی مانند حساسیت به ضربه و حساسیت الکترواستاتیکی مواد پرنرژی، رابطه میان این پارامترهای حساسیتی با انرژی اکتیواسیون تجزیه حرارتی مواد پرنرژی مورد بررسی قرار گیرد که منجر به ارائه مدلی نیز شده است [۲۱-۱۹]. در گزارش‌های دیگری ارتباط میان حساسیت به ضربه و حساسیت الکترواستاتیکی ترکیبات نیتروآروماتیک و نیترامین بررسی شده است [۱۳، ۲۲ و ۲۳]. نتایج این تحقیقات نیز نشان داده که در روابط نهایی استخراج شده عوامل ساختاری مانند گروه‌های آمینی، هیدروکسیل، اتر و غیره مؤثر بوده‌اند.

در این تحقیق برای اولین بار، سعی شده تا به منظور ارائه رابطه‌ای که بتواند حساسیت به ضربه در ترکیبات نیترو پرنرژی اعم از نیترو، نیترات و نیترامین را به حساسیت الکترواستاتیکی آن‌ها ارتباط دهد. از روش رگرسیون خطی چندگانه<sup>۳</sup> برای این تحقیق و استخراج مهم‌ترین عوامل ساختاری مؤثر و همچنین معرفی مدل استفاده شده است.

### ۳- نتایج و بحث

داده‌های تجربی حساسیت به ضربه و حساسیت الکترواستاتیکی ترکیبات نیترو پرنرژی مورد مطالعه در این تحقیق از مراجع معتبر استخراج شده است. این داده‌ها مربوط به ۵۴ ماده پرنرژی نیتروبی هستند که به

علاوه بر قرار دادن گروه آمینو در ترکیب، تشکیل نمک، اتصال و به هم پیوستن گروه‌های عاملی مختلف انرژی‌زا و اتصال مولکول‌های پرنرژی با حلقه‌های تری آزول و تترازول باعث بهبود حساسیت می‌شوند [۱۰]. در طی تولید، انتقال، ذخیره‌سازی و دیگر فعالیت‌های مشابه مواد منفجره بارها در معرض محرک‌های خارجی مانند اصطکاک، ضربه، حرارت و غیره قرار می‌گیرد. قرار گرفتن مواد منفجره تحت تأثیر این محرک‌ها باعث انفجار یا سوختن می‌شود، که به‌عنوان حساسیت تعریف شده است. این خاصیت ویژه مواد منفجره می‌تواند فاکتور کلیدی در تعیین خواص کاربردی مواد پرنرژی بدهد.

به علت پیچیدگی پدیده آغازش، هنوز سازوکار دقیقی برای آغازش ماده در اثر تحریک خارجی ارائه نشده است. انرژی مورد نیاز برای آغازش یک ماده منفجره نه تنها به خواص شیمیایی ماده منفجره، بلکه به نوع محرک آغازش و ماهیت انتقال انرژی ماده منفجره بستگی دارد. بنابراین انرژی کلی آغازش ممکن است به‌طور قابل توجهی متغیر باشد [۱۱].

### ۲- روش تحقیق

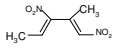
مواد پرنرژی، انرژی خود را در بازه زمانی میلی‌ثانیه آزاد می‌کنند، که در صورت عدم رعایت ایمنی می‌توانند بسیار خطرناک باشند. حساسیت به ضربه در کنار حساسیت الکترواستاتیکی یکی از فاکتورهای مهم بررسی مواد پرنرژی به‌ویژه در زمینه انتقال، ذخیره‌سازی و به‌کارگیری است [۲]. حساسیت، پایداری و خواص انفجاری مناسب، سه پارامتر مهم مواد پرنرژی است که در کاربرد و استفاده تأثیر می‌گذارد. اگر مواد بیش از حد حساس باشند شاید به‌طور تصادفی فعال شوند [۱۲].

بر اساس میزان حساسیت، مواد پرنرژی را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: بسیار حساس، حساس و به نسبت حساس. به منظور آگاهی از چگونگی کار و جابه‌جایی مواد پرنرژی نیازمند دانستن میزان حساسیت آن‌ها به محرک‌های خارجی یا حداقل نیازمند توان تخمین میزان حساسیت آن‌ها هستید. مطالعه تجربی در زمینه حساسیت مواد پرنرژی بینش قابل توجهی را فراهم کرده است [۱۳ و ۱۴].

در آزمون حساسیت الکترواستاتیکی یا حساسیت تخلیه الکتریکی<sup>۱</sup> حداقل انرژی ناشی از تخلیه الکتریکی که باعث آغازش نمونه می‌شود، اندازه‌گیری می‌شود. هر چند که روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری حساسیت الکترواستاتیکی وجود دارد، شیوه کلی آزمون در همه آن‌ها یکسان است. اختلاف اساسی دستگاه‌ها و روش‌های آزمون تعیین حساسیت به تخلیه الکتریکی، در نحوه نگهداری نمونه، شکل و اندازه الکتروتود تخلیه، سطح ولتاژ قبل از تخلیه و تعداد آزمایش‌های مورد نیاز به منظور تعیین مثبت یا منفی بودن نتیجه آزمون است. دستگاه شامل

2- Fall Hammer  
3- Multiple Linear Regression

1- Electric Spark Sensitivity

۳- برای مولکول‌های نیتروآروماتیک شامل قطعات  مقدار  $\lambda^-$  برابر با ۱ است.

۴- در صورت حضور گروه نفتالین در مولکول،  $\lambda^-$  برابر با ۰/۷ می‌شود.

۵- اگر نیتروآمین دارای پنج یا شش عضو در حلقه و تنها یک گروه نیتروآمین روی حلقه باشد و یا نیتروآمین دارای قطعه -C-O-C- باشد مقدار  $\lambda^-$  برابر با ۱/۵ است.

۶- در ترکیبات نیتروآمین اگر نسبت  $n_{NO_2}/n_{CH_2}$ ، ۰/۵ باشد، مقدار  $\lambda^+$  برابر با ۱/۵ و اگر این نسبت ۲ باشد، مقدار  $\lambda^+$  برابر ۴ است.

همان‌گونه که از مدل پیشنهادی برمی‌آید، افزایش تعداد گروه‌های آمینی باعث افزایش میزان انرژی ناشی از برخورد مورد نیاز برای انفجار می‌شود و به عبارتی باعث پایداری ماده در برابر تحریک ناشی از ضربه می‌شود. این نتیجه قبلاً نیز در مورد پارامتر حساسیت به ضربه ترکیبات نیتروآروماتیک به دست آمده بود [۱۳]. همچنین در تحقیق دیگری که در مورد بررسی رابطه میان حساسیت به ضربه ترکیبات پرنرژزی و انرژی اکتیواسیون تجزیه حرارتی آن‌ها گزارش شده، نشان داده شده که هر چه نسبت تعداد اتم‌های اکسیژن به هیدروژن در یک ترکیب پرنرژزی بیشتر باشد، حساسیت به ضربه نیز در آن ترکیب افزایش خواهد داشت [۱۷]. در معادله (۴) نیز این مسئله به خوبی از علامت منفی جمله  $\left(\frac{n_O}{n_H}\right)$  قابل درک است.

### ۳-۲- بررسی قابلیت اطمینان نتایج پیش‌بینی شده

مطابق با معادله (۴) مقدار متوسط انحراف مطلق  $\lambda^+$  و انحراف ریشه میانگین مربعات  $\lambda^+$  نتایج پیش‌بینی شده برای حساسیت به ضربه ترکیبات نیتروآروماتیک به ترتیب ۲/۰۹ و ۲/۷۹ به دست آمده است. جدول (۲) پارامترهای آماری معادله (۴) را نشان می‌دهد. در این جدول ضرایب متغیرها تأثیر هر کدام از آن‌ها در مدل را نشان می‌دهد. انحراف استاندارد میزان دقت ضرایب تخمینی را نشان می‌دهد و می‌تواند دقت اندازه‌گیری‌های تکراری را نشان دهد. مقدار احتمال کمتر از ۰/۰۵ نشان دهنده آن است که متغیر انتخاب شده، تأثیر چشمگیری در مدل یا رابطه استخراج شده دارد و به درستی انتخاب شده است. برای تمامی متغیرهای مدل پیشنهادی مقدار احتمال (P-Value) صفر است. دو ستون آخر جدول (۲)، حدود تغییرات ضرایب متغیرهای معادله (۴) را در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان می‌دهند. از طرفی ضریب تعیین معادله (۴)، ۰/۹۹ است که تأیید کننده قابلیت اطمینان بالای مدل است.


مدل استخراجی برای پیش‌بینی حساسیت به ضربه ۱۴ ترکیب پرنرژزی دیگر به عنوان مجموعه آزمون<sup>۵</sup>، به کار گرفته شد که نتایج حاصل در جدول (۳) نشان داده شده است. مقایسه نتایج حساسیت به ضربه پیش‌بینی شده با مقادیر تجربی، نشان از قدرت پیش‌بینی کنندگی<sup>۶</sup> بالای مدل پیشنهادی دارد.

دو دسته سری آموزشی و سری آزمایشی تقسیم شده‌اند. با استفاده از داده‌های سری آموزشی که در جدول (۱) نشان داده شده، مدلی برای پیش‌بینی حساسیت به ضربه به کمک روش رگرسیون خطی چندگانه استخراج شده است [۲۴]. ابتدا حساسیت به ضربه به عنوان یک متغیر وابسته در نظر گرفته شده و تأثیر عوامل ساختاری و حساسیت الکترواستاتیکی به عنوان متغیرهای مستقل بر روی متغیر وابسته بررسی شده است. از داده‌های تجربی برای استخراج مدل بهره گرفته می‌شود، به همین دلیل می‌توان این روش را یک روش نیمه تجربی قلمداد نمود. از روش رگرسیون که خود مبتنی بر آنالیز کمترین مربعات<sup>۱</sup> است، بهترین مدل که بیشترین انطباق با داده‌های تجربی دارد، استخراج می‌شود. در انتخاب متغیرهای مستقل یا همان توصیفگرها، بهترین متغیرهایی که بیشترین تأثیر روی متغیر وابسته دارند انتخاب می‌شوند. بدین منظور باید از شانس نبودن تأثیر یک متغیر در مدل نهایی مطمئن شد، که این کار با بررسی پارامتر مقدار احتمال<sup>۲</sup> برای هر متغیر ممکن می‌شود. در صورتی که مقدار این پارامتر برای متغیری زیر ۰/۰۵ باشد، آن متغیر در رابطه استخراجی اثرگذار بوده و به درستی انتخاب شده است. نتایج تحقیق و بررسی نشان می‌دهد که در کنار حساسیت الکترواستاتیکی، تعداد  $NH_2$  و تعداد  $\left(\frac{n_O}{n_H}\right)$ ، دو فاکتور دیگر که به نام‌های فاکتورهای افزاینده و کاهشنده حساسیت به ضربه معرفی شده‌اند در رابطه استخراجی، دخیل هستند.

$$I_s = 6.31 + 1.23 ES + 32.39 n_{NH_2} - 3.11 \left(\frac{n_O}{n_H}\right) + 10.57 \lambda^+ - 8.09 \lambda^- \quad (4)$$

در رابطه (۴)، حساسیت الکترواستاتیکی بر حسب ژول،  $n_{NH_2}$  تعداد گروه‌های  $NH_2$ ،  $\left(\frac{n_O}{n_H}\right)$  نسبت تعداد اتم اکسیژن به هیدروژن و توابع  $\lambda^+$  و  $\lambda^-$  بیانگر تأثیر کاهش و افزایش پارامترهای ساختاری ماده پرنرژزی در میزان حساسیت به ضربه هستند. در قسمت بعدی تعریف این پارامترها ارائه شده است.

### ۳-۱- تعریف توابع $\lambda^+$ و $\lambda^-$

۱- برای ترکیبات نیتروآروماتیک که شامل بیش از یک حلقه آروماتیک می‌شوند، در صورت وجود پل‌های -N- یا -CH<sub>2</sub>- بین حلقه‌ها مقدار  $\lambda^+$  برابر با ۰/۵ است. در مقابل در صورت وجود  مقدار  $\lambda^-$  برابر ۱ می‌شود.

۲- برای نیتروآروماتیک‌هایی شامل اجزای TNP-X، در صورتی که X برابر با -OH، -Cl، -CH<sub>3</sub>، -OCH<sub>3</sub>، باشد مقدار  $\lambda^+$  برابر با ۱ است و در صورتی که X برابر با -NH<sub>2</sub> باشد، مقدار  $\lambda^-$  برابر ۱ می‌شود.

3- Average Absolute Deviation  
4- Root Mean Square Deviation  
5- Test Set  
6- Predictive Power

1- Least Square  
2- P-Value

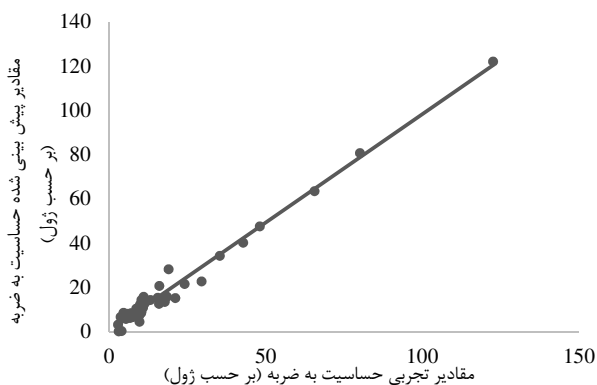
جدول ۱- مقایسه مقادیر تجربی حساسیت به ضربه ترکیبات نیترو پرانرژی با مقادیر پیش‌بینی شده آن‌ها.

ردیف	نام شیمیایی	حساسیت الکترواستاتیکی تجربی (I)	حساسیت به ضربه تجربی (I)	حساسیت به ضربه پیش‌بینی شده (I)	انحراف
۱	۵،۳،۱- تری نیترو -۵،۳،۱- تری آزا سیکلو هگزان	2.49 <sup>f</sup>	6.69 <sup>a</sup>	6.26	0.42
۲	۶،۴،۶،۲،۴،۲- هگزاترینیترو دی فنیل سولفید	2.56 <sup>g</sup>	2.94 <sup>a</sup>	0.12	2.81
۳	۷،۵،۳،۱- تترا نیترو -۷،۵،۳،۱- آزا سیکلو اکتان	2.89 <sup>f</sup>	7.59 <sup>a</sup>	6.75	0.83
۴	۹،۷،۵،۳،۱- پنتا نیترو - ۹،۷،۵،۳،۱- پنتا آزا سیکلودکان	2.96 <sup>f</sup>	5.9 <sup>a</sup>	6.84	-0.94
۵	۵،۳،۱- تری نیترو-۵،۳،۱- تری آزاسیکلو هپتان	3.7 <sup>f</sup>	4.55 <sup>a</sup>	8.52	-3.97
۶	a و b- بیس (۶،۴،۲- تری نیترو فنیل) اتان	3.89 <sup>g</sup>	5.78 <sup>a</sup>	6.42	-0.64
۷	۶،۴،۶،۲،۴،۲- هگزاترینیترو دی فنیل متان	4.1 <sup>g</sup>	9.55 <sup>c</sup>	10.41	-0.86
۸	۳،۳- دی متیل-۲،۴،۲،۴،۲- هگزاترینیترو بی فنیل	4.28 <sup>g</sup>	7.4 <sup>a</sup>	6.90	0.49
۹	۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲- هگزاترینیترو-۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲- هگزاترینیترو ورتزیتان	4.7 <sup>f</sup>	5.38 <sup>a</sup>	5.87	-0.49
۱۰	۶،۴،۶،۲،۴،۲- هگزاترینیترو دی فنیل آمین	5.02 <sup>g</sup>	10.16 <sup>a</sup>	8.43	1.72
۱۱	۶،۴،۶،۲،۴،۲- هگزاترینیترو - ۱،۱- بی فنیل	5.03 <sup>g</sup>	2.78 <sup>a</sup>	3.16	-0.38
۱۲	۹،۷،۳،۱- تترا نیترو فنوکسازین	5.12 <sup>g</sup>	9.84 <sup>a</sup>	12.29	-2.45
۱۳	۱- متیل - ۳ - هیدروکسی -۶،۴،۲- تری نیترو بنزن	5.21 <sup>g</sup>	9.4 <sup>a</sup>	8.36	1.03
۱۴	(E) -۶،۴،۶،۲،۴،۲- هگزاترینیترو استیلین	5.32 <sup>g</sup>	3.64 <sup>a</sup>	6.63	-2.99
۱۵	۸،۴،۵،۱- تترا نیترو - ۸،۴،۵،۱- تترا آزا دکاهیدرو نفتالین	5.43 <sup>f</sup>	8.58 <sup>b</sup>	10.50	-1.92
۱۶	۵،۲- دی نیترو -۵،۲- دی آزا سیکلو هگزان-۴،۳- دی اون	5.49 <sup>e</sup>	6.94 <sup>a</sup>	8.39	-1.45
۱۷	۱- متیل نیترو آمینو -۶،۴،۲- تری نیترو بنزن	5.49 <sup>f</sup>	8 <sup>a</sup>	8.086	-0.08
۱۸	۸،۶،۴،۲- تترا نیترو - ۸،۶،۴،۲- تترا آزا نونان	5.5 <sup>f</sup>	9.5 <sup>a</sup>	11.00	-1.50
۱۹	۹،۷،۳،۱- تترا نیترو فنو تیازین -۵،۵- دی اکسید	5.78 <sup>g</sup>	4.51 <sup>a</sup>	7.19	-2.68
۲۰	۳،۱- دی نیترو - ۳،۱- دی آزاسیکلو بوتان	6.25 <sup>f</sup>	10.78 <sup>a</sup>	10.88	-0.10
۲۱	۵،۳،۱- تری نیترو بنزن	6.31 <sup>g</sup>	5.89 <sup>a</sup>	7.85	-1.96
۲۲	۶،۴- دی نیترو - ۱- پیکریل بنزو تری آزول	6.5 <sup>g</sup>	9.8 <sup>c</sup>	11.81	-2.01
۲۳	۱- کلرو - ۶،۴،۲- تری نیترو بنزن	6.71 <sup>g</sup>	11 <sup>a</sup>	15.80	-4.80
۲۴	۶،۴،۲- تری نیترو تولوئن	6.85 <sup>g</sup>	24.01 <sup>c</sup>	21.57	2.43
۲۵	۶،۴،۲- تری نیترو آنیلین	6.85 <sup>g</sup>	35.25 <sup>a</sup>	34.37	0.87
۲۶	۶،۴،۲- تری نیترو - ۶،۴،۲- تری آزا هپتان	8.08 <sup>f</sup>	13.13 <sup>a</sup>	14.38	-1.25
۲۷	(E) - بیس (۶،۴،۲- تری نیترو فنیل) دی آزن	8.2 <sup>g</sup>	8.57 <sup>a</sup>	7.06	1.50
۲۸	۵،۲- دی نیترو -۵،۲- دی آزن	8.24 <sup>f</sup>	21.04 <sup>a</sup>	15.20	5.83
۲۹	۸،۵،۴،۱- تترا نیترو نفتالین	8.26 <sup>g</sup>	9.64 <sup>a</sup>	4.58	5.05
۳۰	1- نیترو - 1- آزا اتیلین	8.38 <sup>f</sup>	14.73 <sup>a</sup>	13.50	1.23
۳۱	۳،۳- دی متیل - ۶،۴،۶،۲،۴،۲- هگزاترینیترو دی فنیل سولفید	8.57 <sup>h</sup>	29.4 <sup>d</sup>	22.75	6.64
۳۲	۳،۳،۱- تری نیترو آراتیدین	8.76 <sup>f</sup>	18.9 <sup>a</sup>	28.27	-9.37
۳۳	۶،۲- بیس (پیکریل آمینو) - ۵،۳- دی نیترو پیریدین	8.9 <sup>g</sup>	15.43 <sup>c</sup>	15.43	-0.003
۳۴	۵- نیترو - ۴،۲،۱- تری آزول - ۳- اون	8.98 <sup>e</sup>	15.86 <sup>a</sup>	12.69	3.16
۳۵	۶،۴،۲- تری نیترو فنول	8.98 <sup>g</sup>	16 <sup>a</sup>	20.66	-4.66
۳۶	۶،۴،۲- تری متیل - ۵،۳،۱- تری نیترو بنزن	8.98 <sup>g</sup>	7.41 <sup>a</sup>	7.19	0.21
۳۷	۳،۱- دی نیترو - ۳،۱- دی آزا سیکلو پنتن	9.68 <sup>f</sup>	17.96 <sup>a</sup>	16.14	1.81
۳۸	۶،۴،۶،۲،۴،۲- هگزاترینیترو دی فنیل سولفون	10.54 <sup>g</sup>	3.87 <sup>a</sup>	0.29	3.57
۳۹	۶،۴،۲- تری نیترو بنزن - ۳،۱- دی آمین	10.97 <sup>g</sup>	80 <sup>a</sup>	80.85	-0.85
۴۰	۵،۴،۱- تری نیترو نفتالین	10.97 <sup>h</sup>	9.52 <sup>d</sup>	10.40	-0.88
	انحراف ریشه میانگین مربعات (I)				2.79
	متوسط انحراف مطلق (I)				2.09

[۱۹] a, [۱۴] b, [۱۵] c, [۱۷] d, [۱۸] e, [۲۰] f, [۲۱] g, [۱۶] h

جدول ۲- پارامترهای آماری معادله (۴).

متغیر	ضریب	انحراف استاندارد	حد پایینی (با سطح اطمینان ۹۵٪)	حد بالایی (با سطح اطمینان ۹۵٪)
intercept	6.309	1.1021	4.0929	8.5251
ES	1.231	0.0967	1.0371	1.4263
$n_{NH_2}$	32.386	0.7963	30.785	33.9874
no/nH	-3.112	0.4482	-4.0133	-2.2109
$\lambda^+$	10.565	0.6431	9.2725	11.8588
$\lambda^-$	-8.091	0.9055	-9.9118	-6.2703



شکل ۱- نمودار مقایسه مقادیر حساسیت به ضربه پیش بینی شده با داده‌های تجربی برای مواد نیترو پرنانژی ارائه شده در جدول‌های (۱) و (۳).

شکل (۱)، رابطه میان مقادیر پیش‌بینی شده و داده‌های تجربی را برای ترکیبات مورد مطالعه در جدول‌های (۱) و (۳) نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، نتایج پیش‌بینی شده انطباق خوبی با داده‌های تجربی دارند.

جدول ۳- مقایسه میان مقادیر تجربی حساسیت به ضربه برای ترکیبات نیترو پرنانژی با مقادیر پیش‌بینی شده آن.

ردیف	نام شیمیایی	حساسیت الکترواستاتیکی تجربی (J)	حساسیت به ضربه تجربی (J)	حساسیت به ضربه پیش‌بینی شده (J)	انحراف
۱	۴،۲- دی متیل - ۵،۳،۱- تری نیترو بنزن	11.1 <sup>g</sup>	9.94 <sup>a</sup>	9.20	0.73
۲	۵،۱- دی نیترو نفتالین	11.2 <sup>h</sup>	11.02 <sup>d</sup>	12.34	-1.32
۳	۶،۴،۲- تری نیترو بنزن - ۳،۱- دی ال	12.3 <sup>h</sup>	10.75 <sup>a</sup>	13.14	-2.39
۴	۱۰،۴- دی نیترو - ۱۲،۸،۶،۲- تترا اکسا - ۱۰،۴- دی آزا ایزو اورتزیتان	13.1 <sup>f</sup>	5.1 <sup>a</sup>	6.14	-1.04
۵	۴،۲- دی نیترو - ۴،۲- دی آزا پنتان	13.45 <sup>f</sup>	65.5 <sup>a</sup>	63.57	1.92
۶	۹،۱- دی استوکسی - ۸،۶،۴،۲- تترا نیترو - ۸،۶،۴،۲- تترا آزا نان	13.93 <sup>f</sup>	10.2 <sup>a</sup>	8.97	1.22
۷	۸،۱- دی نیترو نفتالین	13.99 <sup>h</sup>	18.37 <sup>d</sup>	15.78	2.58
۸	N,N'- بیس (۶،۴،۲- تری نیترو فنیل)	14.58 <sup>g</sup>	8.72 <sup>a</sup>	8.89	-0.17
۹	۴،۱- دی نیترو تترا هیدرو ایمیدازو (۴،۵-d) ایمیدازول - ۲،۵ (3H,1H) - دی اون	15.19 <sup>f</sup>	5.55 <sup>a</sup>	8.19	-2.64
۱۰	۴،۱- دی نیترو - ۴،۱- دی آزا سیکلو هگزان	15.97 <sup>f</sup>	42.7 <sup>a</sup>	40.25	2.44
۱۱	۶،۴،۲،۴،۲،۴،۲،۲- نونا نیترو - m - تری فنیل	16.44 <sup>g</sup>	9.55 <sup>c</sup>	7.24	2.30
۱۲	۵،۱- اندومتیلن - ۷،۳- دی نیترو - ۵،۳،۱- تترا آزا سیکلو اکتان	17.42 <sup>f</sup>	10.2 <sup>a</sup>	14.35	-4.15
۱۳	۶،۴،۲- تری نیترو بنزن - ۵،۳،۱- تری آمین	17.75 <sup>g</sup>	122.5 <sup>a</sup>	122.20	0.29
۱۴	۶،۴،۲- تری نیترو آنیزول	28.59 <sup>h</sup>	48 <sup>a</sup>	47.69	0.30
	انحراف ریشه میانگین مربعات (J)				2.22
	متوسط انحراف مطلق (J)				1.89

#### ۴- نتیجه گیری

شده نسبت به داده‌های تجربی به ترتیب ۲/۰۹ و ۲/۷۹ است. برای بررسی قدرت پیش‌بینی کنندگی مدل، حساسیت به ضربه ۱۴ ترکیب نیترو پرنانژی با ساختارهای گوناگون به‌عنوان سری آزمایشی به کمک مدل پیشنهادی تخمین زده شده است. مقایسه داده‌های پیش‌بینی شده با این مدل با داده‌های تجربی برای سری آزمایشی نشان داده که مدل از قدرت پیش‌بینی کنندگی بالایی برخوردار است. تجزیه تحلیل جدول داده‌های آماری نشان داده که متغیرهای مستقل انتخاب شده برای این مدل تأثیر بالایی روی مقدار متغیر وابسته و بنابراین به درستی انتخاب شده‌اند. انتظار می‌رود که بتوان از دستاوردهای این تحقیق برای تخمین حساسیت به ضربه و یا حساسیت الکترواستاتیکی ترکیبات نیترو جدید استفاده کرد. در راستای توسعه

در این تحقیق رابطه میان حساسیت به ضربه ترکیبات نیترو پرنانژی و حساسیت الکترواستاتیکی این دسته از ترکیبات به کمک روش رگرسیون خطی چندگانه مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از این بررسی نشان داده است که در مدل به‌دست آمده، تعداد گروه‌های  $NH_2$ ، نسبت تعداد اتم‌های اکسیژن به اتم‌های هیدروژن در فرمول شیمیایی ماده ( $\frac{no}{nH}$ ) و همچنین پارامترهای ساختاری  $\lambda^+$  و  $\lambda^-$  به‌عنوان عوامل اصلاح کننده مدل دخیل هستند. تجزیه تحلیل آماری نتایج نشان داده که مدل استخراجی از اعتبار بسیار خوبی برخوردار است، چنان‌که مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) معادله، ۰/۹۹ است. همچنین مقدار انحراف ریشه میانگین مربعات و متوسط انحراف مطلق نتایج پیش‌بینی



- [13] Zohari, N.; Seyedsadjadi, S. S.; Marashi-Manesh, S. "The Relationship between Impact Sensitivity of Nitroaromatic Energetic Compounds and their Electrostatic Sensitivity"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2016, 13, 261-270.
- [14] Zeman, S.; Miloslav, K. "New Aspects of Impact Reactivity of Polynitro Compounds, Part III. Impact Sensitivity as a Function of the Intermolecular Interactions"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2003, 28, 301-307.
- [15] Keshavarz, M. H.; Jaafari, M. "Investigation of the Various Structure Parameters for Predicting Impact Sensitivity of Energetic Molecules Via Artificial Neural Network"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2006, 31, 216-225.
- [16] Keshavarz, M. H. "Theoretical Prediction of Electric Spark Sensitivity of Nitroaromatic Energetic Compounds Based on Molecular Structure"; *J. Hazard. Mater.* 2008, 153, 201-206.
- [17] Zeman, S.; Miloslav, K. "New Aspects of Impact Reactivity of Polynitro Compounds, Part II. Impact Sensitivity as "The First Reaction" of Polynitro Arenes"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2003, 28, 249-255.
- [18] Zeman, S.; Koci, J. "Electric Spark Sensitivity of Polynitro Compounds: Part IV. A Relation to Thermal Decomposition Parameters"; *Energ. Mater.* 2000, 8, 18-26.
- [19] Zohari, N.; Keshavarz, M. H.; Seyedsadjadi, S. A. "A Link between Impact Sensitivity of Energetic Compounds and their Activation Energies of Thermal Decomposition"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 117, 423-432.
- [20] Keshavarz, M. H.; Zohari, N.; Seyedsadjadi, S. A. "Relationship between Electric Spark Sensitivity and Activation Energy of the Thermal Decomposition of Nitramines for Safety Measures in Industrial Processes"; *J. Loss Preven. Proc. Ind.* 2013, 26, 1452-1456.
- [21] Zohari, N.; Keshavarz, M. H.; Seyedsadjadi, S. A. "A Novel Method for Risk Assessment of Electrostatic Sensitivity of Nitroaromatics through their Activation Energies of Thermal Decomposition"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 115, 93-100.
- [22] Keshavarz, M. H.; Keshavarz, Z. "Relation between Electric Spark Sensitivity and Impact Sensitivity of Nitroaromatic Energetic Compounds"; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016, 642, 335-342.
- [23] Keshavarz, M. H.; Ghaffarzadeh, M.; Omidkhan, M. R.; Farhadi, K. "New Correlation between Electric Spark and Impact Sensitivities of Nitramine Energetic Compounds for Assessment of Their Safety"; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017, 643, 1227-31.
- [24] Palm, W. J. "Introduction to Matlab for Engineers"; McGraw-Hill, New York, 2005.

نرم افزارهای مربوط به پیش بینی خواص مواد پرنرژی و یا طراحی مولکول های جدید پرنرژی می توان از مدل پیشنهادی کمک گرفت.

## مراجع

- [1] Pagoria, P. F.; Lee, G. S.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D. "A Review of Energetic Materials Synthesis"; *Thermochimica Acta* 2002, 384, 187-204.
- [2] Akhavan, J. "The Chemistry of Explosives"; Royal Society of Chemistry, 2011.
- [3] Yu, Z.; Bernstein, E. R. "Sensitivity and Performance of Azole-Based Energetic Materials"; *J. Phys. Chem. A.* 2013, 117, 10889-10902.
- [4] Fried, L. E.; Manan, M. R.; Pagoria, P. F.; Simpson, R. L. "Design and Synthesis of Energetic Materials."; *Annu. Rev. Mater. Res.* 2001, 31, 291-321.
- [5] Zhu, W.; Xiao, H. "First-Principles Band Gap Criterion for Impact Sensitivity of Energetic Crystals: A Review"; *Struct. Chem.* 2010, 21, 657-665.
- [6] Keshavarz, M. H.; Zali, A.; Shokrolahi, A. "A Simple Approach for Predicting Impact Sensitivity of Polynitroheteroarenes"; *J. Hazard. Mater.* 2009, 166, 1115-1119.
- [7] Kamlet, M. J.; Jacobs, S. J. "Chemistry of Detonations I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C-H-N-O Explosives"; *J. Chem. Phys.* 1986, 48, 23-25.
- [8] Jafari, M.; Keshavarz, M. H. "A Simple Method for Calculating the Detonation Pressure of Ideal and Non-Ideal Explosives Containing Aluminum and Ammonium Nitrate"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2017, 14, 966-983.
- [9] Keshavarz, M. H.; Kamalvand, M.; Jafari, M.; Zamani, A. "An Improved Simple Method for the Calculation of the Detonation Performance of CHNOFCl, Aluminized and Ammonium Nitrate Explosives"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2016, 13, 381-396.
- [10] Politzer, P.; Concha, M. C.; Grice, M. E.; Murray, J. S.; Lane, P. "Computational Investigation of the Structures and Relative Stabilities of Amino/nitro Derivatives of Ethylene"; *J. Mol. Struct.* 1998, 452, 75-83.
- [11] Suceca, M. "Test Methods for Explosives"; Springer Sci. & Business Media, 2012.
- [12] Department of Defense Test Method Standard "Safety and Performance Tests for the Qualification of Explosives (High Explosive, Propellants, and Pyrotechnics)"; 2001.