

مطالعه پایداری شیمیایی و پارامترهای سینتیکی فرمولاسیون‌های پیروتکنیک حاوی فسفر قرمز

حمیدرضا قاینی^{۱*}، سید قربان حسینی^۲، سید غلامرضا کوزه گری^۳، محمد منسوبی فرد^۴

۱ و ۳- استادیار، ۲- دانشیار، ۴- دانشجوی دکتری دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۸/۲/۳۱، تاریخ پذیرش: ۹۸/۶/۱)

چکیده

فسفر قرمز یکی از مهم‌ترین آلوتروپ‌های عنصر فسفر است که کاربردهای نظامی و غیر نظامی فراوانی در مواد پیروتکنیک دارد. در طول نگهداری فسفر قرمز، تجزیه آن همواره گازهای سمی فسفین آزاد و انواع اسیدهای خانواده فسفر تولید می‌کند. یکی از روش‌های متداول ارزیابی پایداری شیمیایی مهمات حاوی فسفر قرمز، اندازه‌گیری میزان فسفین آزاد شده است. در این پژوهش ابتدا چهار نمونه از فسفر قرمز پوشش شده با اتیل سلولوز، نیتروسولوز و ترکیب مضاعف آن‌ها با HTPB تهیه شد. سپس تمامی نمونه‌ها توسط اندازه‌گیری جذب رطوبت (به‌عنوان عامل تأثیرگذار در پایداری شیمیایی فسفر قرمز) و تخمین فسفین آزاد شده (بر اساس میلی‌لیتر سود مصرفی در تیتراسیون) مورد سنجش پایداری قرار گرفتند. نمونه پوشش شده با پوشش مضاعف اتیل سلولوز HTPB، بهترین نتایج جذب رطوبت (کاهش ۳۷ و ۳۸/۸ درصدی جذب رطوبت در ۲۴ و ۴۸ ساعت نسبت به نمونه شاهد) و آزادسازی فسفین (کاهش ۷۰ درصدی تولید فسفین در مقایسه با نمونه شاهد) را در آزمون پایداری شیمیایی در مقایسه با دیگر نمونه‌ها نشان داد. سپس روند کهولت این نمونه در مدت زمان یک ماه بر اساس این روش تعیین کهولت مورد ارزیابی و مقایسه با نمونه شاهد فسفر قرمز قرار گرفت. در انتها دو فرمولاسیون پیروتکنیک شامل فسفر قرمز شاهد و فسفر قرمز پوشش شده مورد ارزیابی کنترل کیفی آزادسازی فسفین و آنالیز حرارتی (به منظور محاسبه پارامترهای سینتیکی بر اساس معادلات کسینگر و استارینک) قرار گرفتند. دماهای پیک برای هر دو فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز با توجه به نرخ حرارت دهی در گستره ۳۰۴ تا ۳۲۱ ظاهر شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: فسفر قرمز، پایداری شیمیایی، تیتراسیون اسید - باز، پارامترهای سینتیکی.

Study of Chemical Stability and Kinetic Parameters of Pyrotechnic Formulations Containing Red Phosphorus

H. R. Ghaieni*, S. G. Hosseini, Gh. R. Kozeh Gari, M. Mansoubie Fard

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 5/21/2019, Accepted: 8/23/2019)

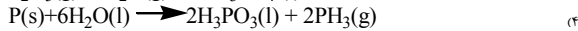
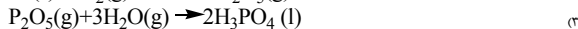
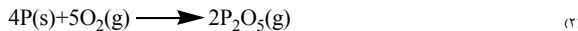
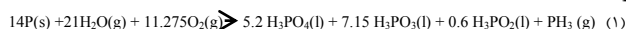
Abstract

Red phosphorus (RP) is one of the most important allotropes of phosphorus with extensive military and civil pyrotechnics applications. During maintenance of red phosphorus, its decomposition generates phosphorus acid family and poisonous phosphine gas. One of the conventional method for evaluation of chemical stability of red phosphorus munitions is evolved phosphine measurement. In the present study, four samples of coated red phosphorus with ethyl cellulose, nitrocellulose and their combination with hydroxyl-terminated poly-butadiene (HTPB) were prepared. Then, the stability of all samples were characterized via water absorption measurement (as an effective parameter for chemical stability of red phosphorus) and evolved phosphine estimation (as ml of NaOH consumption in titration). Ethyl cellulose-HTPB coated sample exhibited best water absorption (37 and 38.8% reduction in water absorption at 24 and 48 hours compared to blank sample) and phosphine generation results (70% reduction in phosphine generation compared to blank sample) during chemical stability test compared to other samples. Then the aging process of this sample was evaluated and compared in a month with blank red phosphorus. Finally two pyrotechnic formulations containing blank and coated red phosphorus have been evaluated for phosphine release and thermal analysis (for calculation kinetic parameters according to Kissinger and Starink equations). The peak temperatures for both formulations containing red phosphorus appear in the range of 304 to 321, depending on the heating rate.

Keywords: Red Phosphorus, Chemical Stability, Acid-base Titration, Kinetic Parameters.

۱- مقدمه

این واکنش‌های تخریبی و پیچیده در مجاورت آب و اکسیژن اتفاق می‌افتد. معادله (۱) با کمک داده‌های تجربی [۴] و معادله‌های (۵-۲) [۵] برای تجزیه فسفر قرمز و تشکیل فسفین و انواع اسیدهای خانواده فسفر ارائه شده است:



وجود ناخالصی‌هایی نظیر مس و آهن در حضور رطوبت تجزیه فسفر قرمز را شدت می‌بخشند. در مجموع نرخ تخریب فسفر قرمز به صورت قابل توجهی تابع قرار گرفتن در معرض هوا، رطوبت، دما و ناخالصی‌ها است. در مهمات و مواد پیروتکنیک حاوی فسفر قرمز، نفوذ فسفین و اسیدهای آزاد شده از واکنش‌های تخریبی فسفر قرمز در تجهیزات می‌تواند سبب افزایش سرعت خوردگی در مس و برنج به کار رفته در این مهمات شود؛ بنابراین فسفر قرمز پایدار شده که از طریق حذف ناخالصی‌ها تولید می‌شود، در مهمات دارای کاربردهای زیادی است [۲ و ۵].

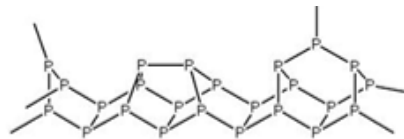
علاوه بر موارد فوق، گاز فسفین تولید شده در اثر تجزیه فسفر قرمز، به شدت اشتعال‌پذیر، واکنش‌پذیر و سمی است. در مهمات حاوی فسفر قرمز به دلیل سرعت و مقدار کم تولید فسفین، تأثیر مخاطرات بهداشتی افزایش می‌یابد. مطالعات در مورد غلظت‌های فسفین آزاد شده در مجموعه‌های لفاف مهمات موجود در انبار مهمات حاوی فسفر قرمز نشان می‌دهد که سطوح بالایی از فسفین در هنگام ذخیره‌سازی این نوع مهمات ایجاد می‌شود. حد مجاز در معرض قرارگیری کوتاه مدت، مطابق استاندارد ایمنی و بهداشت بریتانیا، برابر ۰/۲۸ میلی گرم بر متر مکعب (ppm) است [۵ و ۶].

به منظور جلوگیری یا تأخیر تشکیل فسفین و ایجاد فسفر قرمز پایدار شده روش‌های زیر را می‌توان پیشنهاد داد:

الف- استفاده از ترکیبات فرونشاندنده غبار (روغن‌ها)

وجود غبارت فسفر قرمز همواره به سبب احتمال انفجار خطرناک است. ترکیبات فرونشاندنده غبار از طریق کاهش سطوح فعال فسفر قرمز، پایداری در هوا را افزایش می‌دهند [۲]. فرونشاندن غبار با روغنی کردن، از انفجار گردهای انفجاری جلوگیری و روند حمل‌ونقل این مواد را نیز تسهیل می‌کند. در واقع با استفاده از این روش، ذرات گردوغبار فشرده‌تر شده و به ذرات مترکم‌تری تبدیل می‌شوند. این روش از سال ۱۹۸۰ جهت افزایش ایمنی و بالا بردن پایداری مورد استفاده قرار گرفته است. غالباً این نوع فرونشاندنده‌های غبار از ترکیبات آلی مایع هستند. اخیراً برخی از محققان استفاده از اتوکسیلات با زنجیر بلند را نسبت به روغن‌های متداول پیشنهاد داده‌اند. قبل از استفاده، فسفر قرمز را با

فسفر قرمز یکی از مهم‌ترین آلوتروپ‌های عنصر فسفر است که خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار متفاوتی از فسفر سفید دارد. بر خلاف فسفر سفید، فسفر قرمز در دمای بالاتر از ۲۶۰ درجه سلسیوس مشتعل می‌شود و از سمیت بسیار پایینی برخوردار است، ضمن اینکه حمل و نقل ایمن و واکنش‌پذیری در حد متوسط دارد، بنابراین جایگزین مناسبی برای فسفر سفید است. در واقع فسفر قرمز یک نسخه پلیمری بی‌نظم از فسفر سفید است که رنگ‌های مختلفی از نارنجی تا تیره بنفش به خود می‌گیرد (شکل (۱)). فسفر قرمز همچنین از منظر محیط زیست و ایجاد مشکلات بر سلامت انسان، نسبت به فسفر سفید به مراتب مشکلات کمتری دارد [۱ و ۲].



شکل ۱- شکل سه‌بعدی فسفر قرمز [۱].

از نگاهی متفاوت فسفر قرمز از مونومرهای فسفر سفید ساخته شده، بنابراین برخی خواص فسفر سفید را نظیر تجزیه در حضور آب و اکسیژن و عدم پایداری در مجاورت هوا و تشکیل گروه‌های اسیدی فسفر و گاز فسفین، به صورت ذاتی در بطن خود دارا است [۱].

فسفر قرمز به‌طور تجاری در صنایع مختلفی نظیر تولید کبریت‌های ایمن، تأخیراندازهای شعله، تولید فسفیدها و پیروتکنیک‌ها دارای کاربردهای فراوانی است. فسفر قرمز در آب نامحلول بوده و در حالت خالص نسبت به فسفر سفید سمی و خطرناک در نظر گرفته نمی‌شود [۲].

نظر به اینکه ذرات دود ناشی از سوختن ترکیبات پیروتکنیک حاوی فسفر قرمز، نه تنها در ناحیه مرئی بلکه در ناحیه مادون قرمز می‌تواند تابش عبوری را بشدت تقلیل دهد، بنابراین در دهه‌های اخیر توجه خاصی را در حوزه مهمات دودزا به خود معطوف ساخته است [۳].

۱-۱- پایداری شیمیایی فسفر قرمز

علی‌رغم فواید فراوان، در فسفر قرمز مشکلات پایداری شیمیایی از جمله تمایل ذاتی به تجزیه و تشکیل اسیدهای فسفری متنوع و گازهای سمی فسفین (PH_3) وجود دارد. در طی ۶۰ سال گذشته، از طریق افزودن پایدار کننده‌های شیمیایی نظیر هیدروکسیدهای فلزی و پوشش‌های اپوکسیدی، تلاش‌های زیادی برای تولید فسفر قرمز با پایداری بالاتر صورت گرفته است. به‌طور کلی وجود آب و اکسیژن در محیط پیرامون فسفر قرمز سبب افزایش سرعت اکسیداسیون این ماده می‌شود. این در حالی است که سازوکارهای اصلی تخریب فسفر قرمز چندان شناخته شده نیستند. به اعتقاد برخی محققان، اکسیژن تشکیل گروه‌های اسیدی فعال را افزایش داده و سبب واکنش بیشتر آن با آب می‌گردد [۴].

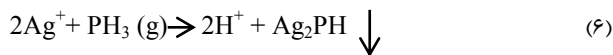
روش مهمات باید برای پاک‌سازی با نیتروژن و تعویض پارچه کربنی، به‌صورت دوره‌ای از سرویس خارج شوند [۶].

۱-۲- روش‌های اندازه‌گیری فسفین

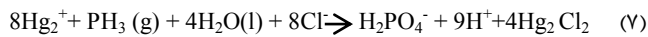
در پژوهش‌های مختلف پایدارسازی فسفر قرمز، با استفاده از اندازه‌گیری میزان تشکیل فسفین بعد از به‌کار بردن روش‌های مختلف پایدارسازی، پایداری شیمیایی ترکیبات حاوی فسفر قرمز با هم مقایسه می‌شود [۲]. برخی از مهم‌ترین روش‌های اندازه‌گیری فسفین به شرح زیر است:

۱- لوله شناساگر گاز: در برخی از پژوهش‌های انجام شده، از لوله‌های شناساگر گازی تجاری به منظور تعیین میزان فسفین آزاد شده از نمونه‌های فسفر قرمز استفاده شده است [۵ و ۷].

۲- روش کولومتری با جریان کنترل شده: اساس این روش بر مبنای تیتراسیون، است (واکنش [۸]):



۳- تیتراسیون اسید تولیدی حاصل از واکنش فسفین با کلرید جیوه: طی این روش که در ابعاد میکرو و به‌صورت اتوماتیک صورت گرفته، نمونه فسفین از طریق واکنش با کلرید جیوه و تبدیل به محصولات اسیدی اندازه‌گیری می‌شود (واکنش [۸]):



در واکنش فوق با افزایش تولید فسفین، اسید بیشتری تولید می‌گردد. با اندازه‌گیری میزان اسیددیده، می‌توان به مقدار فسفین تولید شده دست یافت.

۴- کروماتوگرافی گازی: در این روش میزان فسفین تولید شده توسط نمونه‌های آلومینیوم فسفید به روش کروماتوگرافی گازی مجهز به دتکتورهای FPD^۴ یا MSD^۵ اندازه‌گیری شدند [۹ و ۱۰].

۵- اندازه‌گیری میزان فسفین آزاد شده به وسیله نوارهای آغشته به AgNO_3 : در این روش نمونه مورد ارزیابی به منظور تعیین میزان فسفین آزاد شده به همراه یک فیلتر آغشته به نیترات نقره در یک لوله آزمایش در بسته در اتاق تاریک و در دمای اتاق قرار داده می‌شود. زمان ظهور لکه سیاه بر روی فیلتر به‌عنوان معیاری از آزاد شدن فسفین از نمونه فسفر قرمز ارزیابی می‌گردد [۱۱].

حل کردن در حلال‌هایی مثل استون و متیلن کلرید فرآوری نموده و مواد فرونشاندن روی آن را می‌زدایند [۷].

ب- استفاده از پایدار کننده‌ها برای جلوگیری از تشکیل فسفین اکسیدهای فلزی به‌عنوان پایدار کننده فسفر قرمز استفاده می‌شوند. این ترکیبات از طریق رسوب‌گذاری روی سطح گرین‌های فسفر قرمز اثر خود را اعمال می‌کنند. اکسیدهای فلزی آلومینیوم و منیزیم (نظیر MgCO_3 ، Al_2O_3 ، MgO) که به‌طور معمول به‌عنوان پایدار کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند، با جذب ذرات اسیدی تولید شده در اثر اکسیداسیون فسفر قرمز، پایداری شیمیایی فسفر قرمز را افزایش می‌دهند. مطابق تحقیقات انجام شده، از میان پایدار کننده‌های مذکور، اکسید منیزیم می‌تواند در کاهش تولید اسید و آزادسازی گاز فسفین از فسفر قرمز در شرایط رطوبت و اتمسفر اطراف بهترین اثر را داشته باشد. لازم به ذکر است که فسفر قرمز تازه تولید شده دارای pH خنثی است، اما به تدریج اسیدی می‌شود. اثر پایدار کنندگی اکسید منیزیم می‌تواند با استفاده از بایندر مناسب تقویت گردد. بنابراین پوشش‌دهی و استفاده از پایدار کننده مناسب، می‌تواند ایمنی ساخت و طول عمر عملیاتی مهمات دوزای حاوی فسفر قرمز را به‌صورت قابل توجهی افزایش دهد [۲ و ۵].

ج- پوشش‌دهی سطح فسفر قرمز (میکروکپسوله کردن)^۱ در این روش نیز سطوح فعال فسفر قرمز کاهش می‌یابند. در این روش پوشش‌های نازکی بر روی گرین‌های فسفر قرمز به‌کار برده می‌شود. رزین‌های ترموست متنوعی نظیر رزین‌های اپوکسی یا رزین‌های فنولیک را می‌توان برای پوشش‌دهی استفاده نمود. محتوای این رزین‌ها بین ۱ تا ۸ درصد وزنی از فسفر قرمز است. استفاده هم‌زمان از پوشش‌ها، پایدار کننده‌ها و فرونشاندن‌های غبار قابلیت افزایش کارایی فسفر قرمز از نظر طول عمر را به‌صورت حداکثری ایجاد می‌نماید [۲ و ۵].

د- محدود کردن دسترسی به رطوبت و اکسیژن در حین انبارداری یکی از روش‌های افزایش پایداری فسفر قرمز، کاهش میزان جذب رطوبت و محافظت فسفر قرمز از تماس با اکسیژن هوا به طرق مختلف (از قبیل استفاده از مواد جاذب رطوبت) در حین انبار داری است.

ه- نگهداری در دمای کنترل شده کنترل شرایط دمایی انبار حاوی فسفر قرمز نیز، به شدت روی افزایش پایداری فسفر قرمز تأثیرگذار است [۲].

و- استفاده از ترکیبات به دام انداز فسفین در داخل مهمات و یا در بسته‌بندی آن

روش کاهش خطر سمیت فسفین به وسیله دفع آن از مهمات یا از نزدیکی مهمات یا بسته‌بندی آن‌ها، توسط مهمات‌سازی دریایی بریتانیا به‌کار گرفته شده است. در این روش فسفین موجود در مهمات به وسیله نیتروژن و پارچه کربنی آغشته به نیترات نقره جذب و پاک‌سازی می‌شود. به‌هر حال، این روش یک راه حل کوتاه مدت است، در این

2- Draeger Tube
3- Controlled-Current Coulometry
4- Flame Photometric Detector
5- Mass Spectrometric Detector

1- Microencapsulation

دور همزن مغناطیسی ۴۰۰ دور بر دقیقه و در بشر ۱۰۰ میلی لیتری انجام شده است.

جدول ۱- روش های پوشش دهی فسفر قرمز.

شماره نمونه	روش پوشش دهی	حلال	ضد حلال	ماده پوشش دهنده
۱	حلال - ضد حلال	اتیل استات	پنتان	اتیل سلولز
۲	حلال - ضد حلال	اتیل استات	پنتان	نیتروسولوز
۳	پلیمری شدن در محیط واکنش	استون	-	نیتروسولوز/پلی یورتان
۴	پلیمری شدن در محیط واکنش	استون	-	اتیل سلولز/پلی یورتان

۳-۲- روش اندازه گیری میزان جذب رطوبت

با توجه به تأثیر کاهش میزان جذب رطوبت بر افزایش پایداری فسفر قرمز، نمونه های ساخته شده مورد آزمون اندازه گیری جذب رطوبت قرار گرفته اند. در این آزمون نمونه ها در معرض رطوبت ۹۰ درصدی ناشی از محلول ۱۸/۶ درصد اسیدسولفوریک در دمای ۳۰ درجه سلسیوس در یک دسیکاتور قرار داده شدند. سپس میزان رطوبت جذب شده در نمونه ها در مدت ۴۸ ساعت مورد اندازه گیری قرار گرفت. آزمون جذب رطوبت بر مبنای استاندارد نظامی MIL-STD-1234 (اساس این روش بر مبنای اختلاف وزن نمونه، قبل و بعد از قرار دادن آن در دسیکاتور حاوی اسید سولفوریک با غلظت معین و در دمای معین است) روش ۲۰۳/۱ صورت گرفته است.

۴-۲- ایجاد کپولت مصنوعی و اندازه گیری تخمینی فسفین آزاد شده جهت مقایسه میزان پیر شدگی

پایداری نمونه های ساخته شده توسط مجموعه تجهیزات آزمون شکل (۲) مورد ارزیابی قرار گرفت. اساس این آزمون ابداعی بر مبنای آزمون ارزیابی کپولت پیشراندهای دوپایه (برگمن - یانگ: اندازه گیری پایداری پیشراندهای دوپایه متناسب با میزان گازهای NOx آزاد شده طی کپولت از پیشرانده) طراحی شده است.

همان گونه که در آزمون برگمن - یانگ (بر اساس استاندارد MIL-DTL244C) میزان تخریب پیشراندها به میزان سود مصرفی (جهت خنثی سازی اسیدهای حاصل از پیشرانده) بستگی دارد، در این مقاله میزان پایداری نمونه حاوی فسفر قرمز، به مقدار سود مصرفی (که به عنوان معیاری نسبی از تولید فسفین و در مقایسه با نمونه شاهد در نظر گرفته می شود) ارتباط پیدا می کند. جهت انجام این آزمایش ابتدا ۰/۵ گرم از هر نمونه فسفر، در شرایط دمایی ۷۰ درجه سلسیوس و

با توجه به موارد فوق، در این کار تحقیقاتی روشی جدید، ساده و کاربردی متناسب با شرایط دمایی و رطوبت برای تخمین پایداری ناشی از فسفین و اسید آزاد شده و ارزیابی کپولت مهمات حاوی فسفر قرمز با استفاده از کلرید جیوه (معادله ۷) طراحی و تجهیزات مربوط به آن ساخته شد. همچنین پارامترهای سینتیکی بر اساس معادلات استارینک و کیسینگر با استفاده از داده های آنالیز حرارتی برای دو فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز شاهد و پوشش شده محاسبه و مقایسه گردید. توضیحات تکمیلی در قسمت تجربی ارائه خواهد شد.

۲- روش تحقیق

۱-۲- مواد

به منظور آماده سازی نمونه ها، از فسفر قرمز با اندازه ذره مش ۶۰ (≥ 25 میکرون) (با خلوص ۹۸/۵ درصد)، اتیل سلولز با میزان اتوکسی ۴۷/۵ تا ۴۹/۵ درصد و کلرید حداکثر ۰/۱ درصد بر اساس استاندارد Mil-E-10853C و بایندر پلی بوتادی ان با هیدروکسیل انتهایی (HTPB) با عدد هیدروکسیل ۴۷/۱KOH/g و وزن ملکولی ۲۸۰۰ g/mol، نیتروسولوز با نیتروژن ۱۲/۶ درصد و اتیل استات تهیه شده از صنایع داخلی مورد استفاده قرار گرفت. تولوئن دی ایزوسیانات (عامل پخت) TDI^۱ مورد استفاده از شرکت بایر تهیه گردید. استون، کلرید جیوه، هیدروکسید سدیم، کلرید سدیم مصرفی برای آزمون تعیین فسفین تماماً از نوع مرک^۲ تهیه شد. همچنین نیترات سدیم با اندازه ذره ۲۸ میکرون و منیزیم با خلوص ۹۸ درصد با اندازه ذره ۱۸۰ تا ۲۵۰ میکرون تهیه شد.

۲-۲- پوشش دهی فسفر قرمز

در این پژوهش به منظور بررسی و مقایسه تأثیر پوشش دهی بر افزایش پایداری شیمیایی فسفر قرمز، نمونه های پوشش شده فسفر قرمز با ترکیب درصد ذکر شده در جدول (۱) ساخته شده اند. در نمونه های (۱) و (۲) میزان ۱ گرم فسفر قرمز در محلولی شامل ۰/۰۳ گرم اتیل سلولز یا نیترو سلولز (با خواص پوشش دهی ذاتی مطلوب و کاربرد در صنایع مختلف نظیر داروسازی) در ۲۰ میلی لیتر حلال اتیل استات تعلیق گردید. سپس ۶۰ میلی لیتر ضد حلال پنتان با دبی ۱۰ میلی لیتر بر دقیقه به محیط واکنش افزوده شد تا فسفر در بستری از پوشش مورد نظر قرار گیرد. در نمونه های (۳) و (۴) مقدار ۱ گرم از فسفر قرمز در محلولی شامل ۰/۰۳ گرم بایندر HTPB (پوشش با خواص آب گریزی مطلوب)، ۰/۰۶ گرم عامل پخت و مقدار ۰/۰۳ گرم نیترو سلولز یا اتیل سلولز و ۱۰ میلی لیتر حلال استون تعلیق شدند. محلول در زیر هود قرار گرفت تا حلال تبخیر شود. تمامی فرآیندها در دمای محیط با

1- Toluen Diisocyanate
 2- Merck

منظور محاسبه پارامترهای سینتیکی برای نمونه‌های ذکر شده انجام گرفت.

بدین منظور، مقدار ۰/۵ گرم از نمونه‌های (۶ و ۷)، در ظرف نمونه آلومینیومی دستگاه DSC - METTLER TOLEDO تحت اتمسفر هوا با دبی ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و نرخ‌های مختلف حرارتی (۷، ۱۰، ۱۵) و $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ در گستره دمایی صفر تا ۴۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند.

جدول ۲- ترکیب درصد فرمولاسیون‌های پیروتکنیک.

شماره فرمولاسیون	Mg	NaNO ₃	فسفر قرمز
۶	۱۲ درصد وزنی	۱۳ درصد وزنی	۷۵ درصد وزنی (شاهد)
۷	۱۲ درصد وزنی	۱۳ درصد وزنی	۷۵ درصد وزنی (نمونه ۴ پوشش شده)

۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی تأثیر پوشش‌دهی بر میزان جذب رطوبت و آزادسازی فسفین، فرآیند پوشش‌دهی مطابق داده‌های جدول (۱) انجام گرفت. در انتهای فرآیند پوشش‌دهی برای هر نمونه آمیزه‌ای کلوخه شده و شکننده و ترد شامل فسفر قرمز و ماده پوشش دهنده شکل می‌گیرد، که با اندک هم‌زدن با میله شیشه‌ای پودر می‌گردد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری فسفین نمونه‌های ساخته شده، در جدول (۳) بر اساس میلی‌لیتر سود مصرفی نشان داده شده است.

جدول ۳- میلی‌لیتر سود مصرفی تیتراسیون نمونه‌ها در شرایط کِهولت ۰/۵ گرم نمونه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و رطوبت ۷۵ درصد در مدت‌زمان ۱۰ روز.

شماره نمونه	میلی‌لیتر سود مصرفی	درصد جذب رطوبت بعد از ۲۴ ساعت	درصد جذب رطوبت بعد از ۴۸ ساعت
۱	۱۳/۲	۴/۲	۴/۳۹
۲	۷	۶/۹	۷/۵
۳	۴	۲/۹	۳/۱
۴	۳/۵	۰/۹	۱/۴
۵ (فسفر قرمز شاهد)	۱۲	۱/۴۳	۲/۲۹

میزان جذب رطوبت برای نمونه (۱) با افزایش ۱۹۰ و ۲۹۰ درصدی و برای نمونه (۲) با افزایش ۴۸۰ و ۳۲۰ درصدی به ترتیب بعد از ۲۴ و ۴۸ ساعت نسبت به فسفر قرمز شاهد، مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. جذب رطوبت در نمونه‌های (۱) و (۲) احتمالاً به دلیل پیوند هیدروژنی که رطوبت با نیترو سلولز و اتیل سلولز می‌دهد، نسبت به فسفر قرمز شاهد افزایش چشمگیری داشته است [۱۲ و ۱۳]. اما در نمونه‌های (۳) و (۴) به دلیل افزوده شدن HTPB با ماهیت آب‌گریزی و پوشش

رطوبت ۷۵ درصد (که در مجاورت لوله آزمایش محتوی محلول نمک طعام اشباع ایجاد می‌شود)، به مدت ۱۰ روز در بلوک حرارتی ساخت شرکت R & P آلمان با سامانه کنترل دما با دقت ۰/۱ درجه سلسیوس در زیر هود قرار داده می‌شوند. پیرشدگی نمونه‌ها طی دوره کِهولت بر اساس میزان اسید تولید شده در مخزن حاوی محلول کلرید جیوه (۰/۰۳/۰ مولار)، در واکنش (۷) و تیتراسیون این اسید، با سود ۰/۰۱ نرمال، به‌صورت تخمینی بر مبنای میلی‌لیتر سود مصرفی تعیین می‌گردد. همچنین دو نمونه به‌عنوان نمونه شاهد برای تخمین میزان اسیدهای خانواده فسفر که در حین زوال تبخیر و جذب مایع جاذب می‌شوند، با وزن‌های ۰/۵ و ۱/۵ گرم در مدت زمان مشابه مورد کِهولت قرار گرفتند. در این نمونه‌ها به‌جای استفاده از محلول کلرید جیوه در آب، از آب به تنهایی استفاده شد، تا میزان اسید تبخیر شده حین زوال اندازه‌گیری گردد.



شکل ۲- آزمون کِهولت و ارزیابی میزان تخریب نمونه‌های حاوی فسفر قرمز.

۲-۵- تصویربرداری SEM

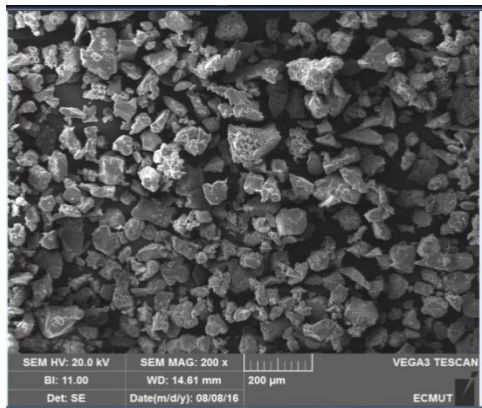
سطح نمونه با بهترین نتایج پایداری و فسفر قرمز شاهد، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی SEM و انجام پوشش‌دهی طلا، مدل SCAN.XMU SEM.TE مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲-۶- تهیه فرمولاسیون پیروتکنیک و آنالیز حرارتی

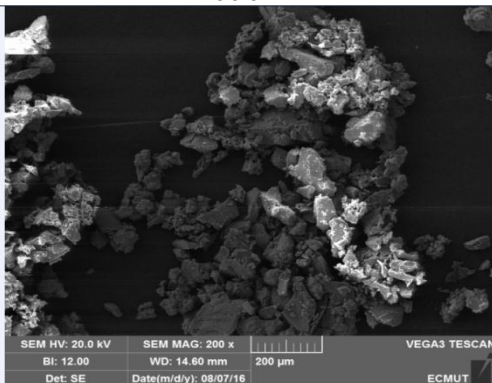
در ادامه برای تکمیل داده‌های آزمایشگاهی دو فرمولاسیون پیروتکنیک با قابلیت دودزایی و استتار و بر اساس‌های نسل جدید پیروتکنیک دودزا که حاوی منیزیم و نیترات سدیم هستند، مطابق با ترکیب درصدهای جدول (۲) به‌صورت دستی در بوته چینی به مدت ۵ دقیقه و به‌صورت دستی مورد اختلاط قرار گرفت.

در ادامه آنالیز کیفی میزان فسفین آزاد شده (بر اساس میلی‌لیتر سود مصرفی با تجهیزات شکل (۲)) و همچنین آزمون آنالیز حرارتی به

نتایج فوق، به طور کلی نمایانگر عملکرد مناسب روش طراحی شده مبتنی بر معادله واکنش (۷) است. نتایج تصویر برداری SEM از نمونه (۴) و فسفر قرمز شاهد، در شکل (۴) نشان داده شده است.



الف- فسفر قرمز شاهد



ب- فسفر قرمز پوشش شده (نمونه ۴)

شکل ۴- تصاویر SEM از فسفر قرمز شاهد و نمونه (۴).

همان طور که در تصاویر فوق مشاهده می شود، نمونه فسفر قرمز پوشش شده (شماره ۴) نسبت به نمونه فسفر قرمز شاهد، به علت استفاده از مواد پوشش دهنده، دارای کلوخه های به هم چسبیده با سطوح فعال کمتر است. کاهش سطوح فعال که با افزایش اندازه ذرات همراه بوده است، سبب کاهش سطوح در معرض هوا و رطوبت و در نتیجه کاهش واکنش پذیری و زوال نمونه می شود. همین عامل سبب پایداری نسبی این نمونه در آزمون های پایداری شده است. نتایج آزمون های کنترل کیفی فسفین بر روی نمونه های فرمولاسیون صورت گرفته است، در جدول (۵) خلاصه شده است.

جدول ۵- نتایج آزمون کنترل کیفی فسفین فرمولاسیون های پیروتکنیک.

شماره فرمولاسیون	میلی لیتر سود مصرفی	جذب رطوبت بعد از ۴۸ ساعت (درصد)	جذب رطوبت بعد از ۲۴ ساعت (درصد)
۶ (حاوی فسفر قرمز شاهد)	۱۴/۵	۲۶/۸	۲۲/۲
۷ (حاوی نمونه (۴) پوشش شده)	۸/۴	۲۴/۶	۱۹/۸

مضاعف با نیترو سلولز و اتیل سلولز این عدد کاهش قابل توجهی نسبت به نمونه های (۱) و (۲) داشته است [۱۴].

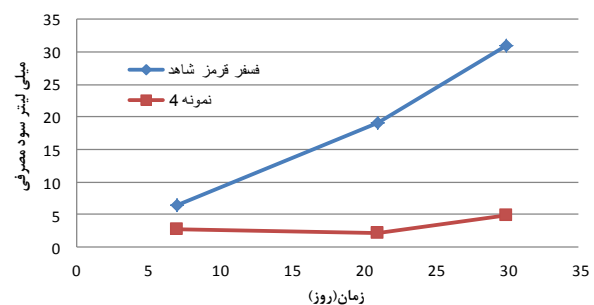
تخریب همراه با تولید فسفین در نمونه (۱) تفاوت زیادی با نمونه شاهد (نمونه ۵)، ندارد؛ اما در مورد نمونه (۲) کاهش حدود ۴۲ درصدی در سود مصرفی در مقایسه با فسفر قرمز شاهد مشاهده می شود. نمونه های (۳) و (۴) نیز به ترتیب، کاهش ۶۶ و ۷۰ درصدی در میزان سود مصرفی از خود نشان داده اند. با توجه به نتایج ارائه شده، نمونه (۴) بهترین عملکرد را در مقایسه با دیگر نمونه ها در شرایط دمایی و رطوبتی از نظر کاهش میزان سود مصرفی و جذب رطوبت تولید شده، به نمایش گذاشته است.

به طور کلی پوشش دهی در همه موارد به جز در نمونه های (۳) و (۴) هم در جذب رطوبت و هم در آزادسازی فسفین به دلیل پیوند هیدروژنی نیتروسولوز و اتیل سلولز با آب اثر نامطلوب داشته است. این اثر نامطلوب با افزودن HTPB و تأثیر ماهیت آب گریز آن، در نمونه های (۳) و (۴) تا حدود زیادی اصلاح شد.

در ادامه به منظور ارزیابی دقیق تر روند تخریب توسط نمونه (۴) و فسفر قرمز شاهد در مدت زمان یک ماه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از این ارزیابی در جدول (۴) و شکل (۳) گزارش شده است.

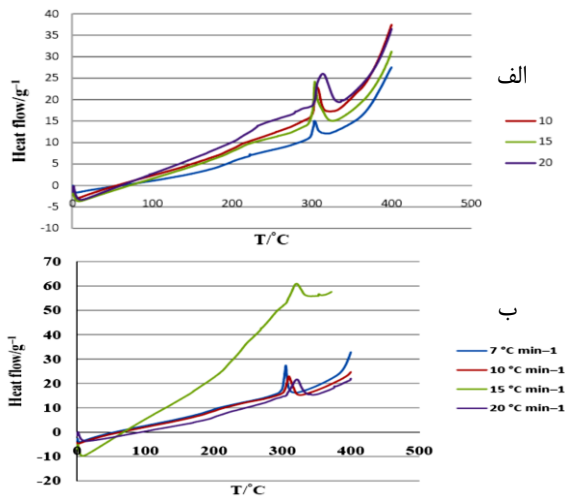
جدول ۴- مقایسه میزان تخریب (بر اساس میلی لیتر سود مصرفی) در نمونه (۴) و فسفر قرمز شاهد در مدت زمان یک ماه.

نمونه	میلی لیتر مصرفی سود		
	هفته اول	هفته سوم	هفته چهارم
فسفر قرمز شاهد	۶/۴	۱۹	۳۱
نمونه ۴	۲/۷	۲/۱	۴/۹



شکل ۳- نمودار مقایسه میزان میزان تخریب (بر اساس میلی لیتر سود مصرفی) نمونه (۴) و فسفر قرمز شاهد.

با توجه به داده های گزارش شده در جدول (۴) و شکل (۳)، میزان سود مصرفی برای نمونه شاهد و به دنبال آن میزان کهولت در طول یک ماه حدود ۵ برابر رشد داشته است. در حالی که این مقادیر، برای نمونه (۴) تقریباً ثابت مانده است. این امر حاکی از پایداری قابل توجه نمونه (۴) نسبت به فسفر قرمز شاهد و معنادار بودن نتیجه آزمون در اندازه گیری میزان کهولت فسفر قرمز است.



شکل ۵- اثر نرخ حرارتی روی نتایج DSC الف) فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز شاهد (نمونه شش) ب) فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز پوشش شده با اتیل سلولز- HTPB (نمونه هفت وزن نمونه: ۰/۲ گرم، اتمسفر هوا).

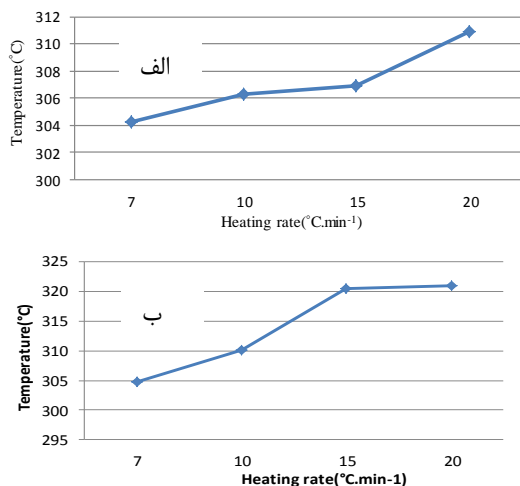
معادله استارینک به صورت زیر است، که از معادله (۹) برای محاسبه انرژی اکتیواسیون و از معادله (۱۰) برای محاسبه فاکتور پیش‌نمایی استفاده می‌شود [۱۶]:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m^{1.92}}\right) + 1.0008E_a/RT_m = C \quad (9)$$

$$A = \phi \left(\frac{E_a}{RT_m^2}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (10)$$

در این روش انرژی اکتیواسیون از طریق رسم نمودار $\ln\left(\frac{\phi}{T_m^{1.92}}\right)$ در مقابل معکوس دما در نرخ حداکثری واکنش در آزمایش‌ها با نرخ حرارت‌دهی ثابت محاسبه می‌شود. این روش همچنین برای محاسبه انرژی اکتیواسیون بدون داشتن اطلاعات دقیق از سازوکارهای واکنش دارای کاربرد است [۱۶].

جدول (۶) دماهای بیشینه پیک (T_m) را برای فرمولاسیون‌های مورد آنالیز در نرخ‌های مختلف حرارتی (ϕ) نمایش داده است.



شکل ۶- تغییرات دمای پیک با تغییر نرخ حرارتی الف) فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز شاهد (نمونه شش) ب) فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز پوشش شده با اتیل سلولز- HTPB (نمونه هفت).

نتایج جدول فوق نشانگر پایداری مطلوب‌تر فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز پوشش شده (فرمولاسیون ۷) نسبت به فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز شاهد (فرمولاسیون ۶) است. همچنین داده‌های جدول نشانگر جذب بالای رطوبت در هر دو نمونه به دلیل استفاده از ماده جاذب رطوبت سدیم نیترات در فرمولاسیون است. همچنین میزان بالاتر جذب رطوبت در نمونه شش (حاوی فسفر قرمز شاهد) نسبت به نمونه شماره هفت (حاوی فسفر قرمز پوشش شده)، مشاهده گردید. در کل نمونه (۷)، از نظر آزادسازی فسفین نتایج مطلوب‌تری نسبت به نمونه (۶) داشته است، که ناشی از استفاده از فسفر قرمز پوشش شده (نمونه چهار) در این فرمولاسیون است.

در ادامه به منظور بررسی پارامترهای سینتیکی، نمونه‌های (۶) و (۷) مورد آنالیز حرارتی قرار گرفتند. شکل (۵) نمایانگر، منحنی‌های DSC فرمولاسیون‌های حاوی فسفر قرمز شاهد (نمونه شش) و فسفر قرمز پوشش شده با اتیل سلولز - HTPB (نمونه هفت) در نرخ‌های مختلف حرارتی (۱۰، ۱۵، ۲۰ °C.min⁻¹) است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، دمای تفکیک نمونه‌های مورد آنالیز، با افزایش نرخ حرارتی به دماهای بالاتر جابه‌جا شده است. با توجه به حضور هم‌زمان اکسند (نیترات سدیم) و سوخت (منیزیم و فسفر قرمز) در نمونه‌های مورد آنالیز، تمامی نمونه‌ها با پیک تیز و در گستره دمایی ۳۰۴ تا ۳۲۱ درجه سلسیوس و به صورت گرمازا تجزیه می‌شوند. این جابه‌جایی‌ها در دمای بیشینه در شکل (۶) مشاهده می‌گردد. این داده‌ها نمایانگر افزایش در دمای تفکیک فرمولاسیون‌های مورد آزمون با افزایش نرخ حرارتی است.

علی‌رغم پیچیدگی واکنش‌های فاز جامد، برخی روش‌های تخمینی برای محاسبه پارامترهای سینتیکی از داده‌های حرارتی توسعه یافته‌اند [۱۵]. در این پژوهش، دو روش سینتیکی برای تحلیل داده‌های حاصل از DSC برای محاسبه پارامترهای آرنیوس، انرژی فعال‌سازی (E_a) و فاکتور پیش‌نمایی^۱ (A) برای بررسی فسفر قرمز شاهد و فسفر قرمز پوشش شده استفاده شد. این روش‌ها شامل معادلات کیسینگر^۲ و استارینک^۳ هستند. معادله کیسینگر به صورت زیر است [۱۵]:

$$\ln \frac{\phi}{T_m^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E}{RT_m} \quad (8)$$

در معادله فوق، ϕ نرخ حرارت‌دهی، T_m دمای بیشینه پیک و R ثابت گازها است.

در روش کیسینگر، نمودار $\ln(\phi T_m^{-2})$ در مقابل $1/T_m$ رسم شده و برای محاسبه پارامترهای آرنیوس در تخریب حرارتی نمونه استفاده می‌شود. برای محاسبه فاکتور پیش‌نمایی (A)، فرض بر اینست که واکنش تخریب نمونه از سینتیک مرتبه اول تبعیت می‌کند [۱۵].

1- Pre-exponential Factor
2- Kissinger Equation
3- Starink Equation

آزمایش های مشاهده گردید، به شدت تابعی از رطوبت در کنار حرارت است و حرارت به تنهایی تأثیری بر پایداری شیمیایی فسفر قرمز ندارد. با فرض مرتبه اول بودن واکنش، ثابت سرعت (k) برای واکنش تصعید از معادله زیر تبعیت می کند [۱۵]:

$$\text{Log } k = \text{log } A - (Ea/2.3RT) \quad (11)$$

معادله فوق برای k در دمای ۲۵°C با استفاده از انرژی اکتیواسیون و ضریب فرکانس حل می شود و نتایج جدول (۹) حاصل می شود.

جدول ۹- ثابت سرعت محاسبه شده در دمای ۲۵°C

Log k(s ⁻¹) (25 °C)		نمونه
Kissinger	Starink	
-۳۷/۴۵	-۳۷/۲۰	فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز شاهد (نمونه هفت)
-۱۴/۹۸	-۱۴/۷۷	فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز پوشش شده (نمونه هشت)

با مقایسه نتایج جدول های فوق، انرژی فعال سازی پایین تر و ثابت سرعت واکنش بالاتر نمونه هفت نسبت به نمونه شش (فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز شاهد)، مشاهده می شود. این نتایج نشانگر اینست که نمونه هفت به صورت بالقوه فرمولاسیون مناسب تری برای استفاده در ترکیبات دودزا با راندمان احتراق بالاتر و در نتیجه استفاده در مهمات دودزا با عملکرد بالاتر باشد [۱۷].

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش روشی ساده، ارزان و عملیاتی و منطبق با تجهیزات موجود و در دسترس صنایع نظامی برای ارزیابی و اندازه گیری میزان پایداری و کپولت نمونه های حاوی فسفر قرمز در شرایط رطوبت و دمایی ارائه شد. تعداد ۴ نمونه فسفر قرمز با پوشش های مختلف در شرایط دمایی و رطوبتی تحت آزمون پایداری قرار داده شدند. نتایج حاصل از اندازه گیری کپولت ایجاد شده در نمونه ها و مقایسه آن ها با نمونه شاهد، حاکی از عملیاتی بودن روش برای اندازه گیری میزان پایداری شیمیایی به ویژه در مهمات حاوی فسفر قرمز دارد. همچنین در ارزیابی نمونه ها، نمونه فسفر قرمز با پوشش مضاعف اتیل سلولز و HTPB بهترین عملکرد را نسبت به فسفر قرمز شاهد و سایر نمونه ها با توجه به میزان جذب رطوبت و آزادسازی فسفین و اسیدهای خانواده فسفر (کاهش ۷۰ درصدی در میلی لیتر سود مصرفی نسبت فسفر قرمز شاهد) داشته است. همچنین میزان سود مصرفی برای فسفر قرمز شاهد در طول یک ماه پنج برابر شده است که نشانگر افزایش میزان کپولت این نمونه در یک ماه است، در حالی که این مقادیر برای نمونه پوشش شده در طول یک ماه تقریباً ثابت بوده است. در ادامه با استفاده از نتایج آنالیز حرارتی و معادلات کسینگر و استارینک، پارامترهای سینتیکی فرمولاسیون های پیروتکنیک حاوی فسفر قرمز شاهد و

جدول ۶- دمای بیشینه پیک فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز پوشش شده و شاهد.

دمای پیک (Tm) (°C)	دمای پیک (Tm) (°C)	نرخ حرارتی (φ) (°C/min)
۳۰۴/۸۴	۳۰۴/۲۳	۷
۳۱۰/۱۶	۳۰۶/۲۵	۱۰
۳۲۰/۵۰	۳۰۶/۸۶	۱۵
۳۲۱	۳۱۰/۸۸	۲۰

جدول های (۷ و ۸) نیز، نمایانگر مقادیر محاسبه شده ضریب خطی بودن، انرژی اکتیواسیون و فاکتور پیش نمایی برای فرمولاسیون های حاوی فسفر قرمز پوشش شده است.

جدول ۷- مقادیر ضریب همبستگی برای معادلات کسینگر و استارینک.

نمونه	Linear regression/R ²	
	Kissinger	Starink
شش	۰/۹۲۹۲	۰/۹۲۹۳
هفت	۰/۹۶۸۰	۰/۹۶۸۲

جدول ۸- انرژی اکتیواسیون و ضریب فرکانس فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز پوشش شده

نمونه	Ea (kJ/mol)		log A(s ⁻¹)	
	Kissinger	Starink	Kissinger	Starink
شش	۴۲۱/۸۶	۴۲۱/۹۰	۳۶/۴۶	۳۶/۴۷
هفت	۱۵۰/۸۸	۱۵۱/۱۵	۱۱/۴۴	۱۱/۴۷

با مقایسه نتایج محاسبات کسینگر و استارینک می توان نتیجه گرفت، هر دو روش مقادیر مشابهی برای انرژی اکتیواسیون در مورد هر دو نمونه به دست می آورند. همچنین، نمودارهای روش های کسینگر و استارینک بر اساس جدول (۷) برای نمونه های هفت (R²=0.8635, 0.8634) و هشت (R²=0.9370, 0.9374) خطی است. این امر نمایانگر پایداری سازوکارهای تصعید حرارتی این نمونه ها در این گستره دمایی است.

در مقایسه نمونه ها، نتایج نمایانگر اینست که انرژی اکتیواسیون واکنش تصعید نمونه هفت به صورت قابل توجهی کمتر از نمونه شش (فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز شاهد) است. کاهش انرژی اکتیواسیون به ویژه برای فسفر قرمز پوشش شده و فرمولاسیون های دودزای حاوی آن سبب کاهش زمان سوزش و بهره وری بالاتر در فرمولاسیون های دودزا می گردد، که امری بسیار مطلوب است [۱۷].

همچنین لازم به ذکر است که، کاهش انرژی فعال سازی در نمونه پوشش شده، حاصل از نتایج حرارتی است، که این امر مربوط به واکنش تجزیه حرارتی نمونه است و تنها باید برای بررسی سازوکار احتراق استفاده گردد، و نباید با پایداری شیمیایی و کپولت فسفر قرمز اشتباه گرفته شود. زیرا پایداری شیمیایی و زوال و کپولت فسفر قرمز، همان طور که در واکنش های (۱) تا (۵) اشاره شده است، و در

- [8] Romer, F. G.; Van Der Oije, A. J. H. S.; Griepink, B. "An Automated Titration of Phosphine and a First Investigation of the Application in the Determination of Organo-Phosphorus Compounds"; *Microchim. Acta*, 1978, 69, 185-191.
- [9] Van, J.; Graver, S.; Whittle, C. P. "Phosphine Residues Remaining in Aluminium Phosphide Preparations after Burial"; *Proc. Int. Conf. Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products*, 2000, 807-812.
- [10] Perz, R.; Benkenstein, A.; Köbler, H.; Scherbaum, E.; Köhl, D.; Barth, A.; Anastassiades, M. "Analysis of Phosphine in Dried Foodstuffs via Headspace GC-MSD"; www.analytic-news.com, 2014.
- [11] Levchik, G. F.; Vorobyova, S. A.; Gorbarenko, V. V. "Some Mechanistic Aspects of the Fire Retardant Action of Red Phosphorus in Aliphatic Nylons"; *J. Fire Sci.* 2000, 18, 172-182.
- [12] Murtaza, G. "Ethylcellulose Microparticles: A Review"; *Acta Pol. Pharm.* 2012, 69, 11-29.
- [13] Brodman, B. W.; Devine, M. P. "Hydrogen Bonding in Nitrocellulose"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1980, 25, 1245-1247.
- [14] Couvercelle, J. P.; Bailleul, V.; Bunel, C. "Synthesis, Dispersion and Properties of Hydroxy Polybutadiene-Based Anionic Polyurethane-urea"; *Macromol. Symp.* 2000, 347-352.
- [15] Eslami, A.; Hosseini, S. G. S.; Shariaty, S. H. M "Stabilization of Ammonium Azide Particles Through its Microencapsulation with Some Organic Coating Agents"; *Powder Tech.* 2011, 208, 137-143.
- [16] Pour mortazavi, S. M.; Sadri, M.; Rahimi, M. "Thermal Decomposition Kinetics of Electrospun Azidodeoxy Cellulose Nitrate and Polyurethane Nanofibers"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 119, 281-290.
- [17] Koch, E. C. "Special Materials in Pyrotechnics: V. Military Applications of Phosphorus and its Compounds"; *Propellants, Explos. Pyrotech.* 2008, 33, 165-176.

پوشش شده شامل انرژی فعال سازی، ضریب فرکانس و ثابت سرعت واکنش محاسبه گردید.

داده‌های حاصل از محاسبات سینتیکی، انرژی فعال سازی پایین تر و ثابت سرعت واکنش بالاتر نمونه هفت (فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز پوشش شده) نسبت به نمونه شش (فرمولاسیون حاوی فسفر قرمز شاهد) را از خود نشان داده‌اند. این نتایج در کل نشانگر این است که نمونه هفت به صورت بالقوه فرمولاسیون مناسب تری برای استفاده در ترکیبات دودزا باراندمان احتراق بالاتر و در نتیجه استفاده در مهمات دودزا با عملکرد بالاتر هست.

مراجع

- [1] Walz, R.; Beard, A. "Chemical Behaviour of Red Phosphorus in Water"; <http://online.fliphtml5.com/ulmf/jsrv/#p=1>, 2000.
- [2] Agrawal, J. P. "High Energy Materials Propellants"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, 2010, 367-370.
- [3] Gautam, G. K.; Joshi, A. D.; Joshi, S. A.; Arya, P. R.; Somayajulu, M. R. "Radiometric Screening of Red Phosphorus Smoke for its Obscuration Characteristics"; *Def. Sci. J.* 2006, 56, 377-381.
- [4] Manton, G.; Endsor, R. M.; Hammond, M. "An Effective Mitigation for Phosphine Present in Ammunition Container Assemblies and in Munitions Containing Red Phosphorus"; *Propellants, Explos. Pyrotech.* 2014, 39, 299-308.
- [5] Somayajulu, M. R.; Gautam, G. K.; Subhananda Rao, A. "Stabilisation of Red Phosphorus to Prevent Moisture Absorption and Suppression of Phosphine Release"; *Def. Sci. J.* 2007, 57, 817-824.
- [6] Singh, A.; Kamale, P. J.; Singh, H. "Nontoxic/Environmentally Acceptable Pyrotechnic Smokes"; *J. Sci. Ind. Res.* 2000, 59, 455-459.
- [7] Hoerold, S.; Ratcliff, A. "Commercial Developments in Red Phosphorus Performance and Stability for Pyrotechnics"; *J. Pyrotech.* 2001, 13, 1-8.