

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه مازندران  
دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته شیمی گرایش معدنی

عنوان:

اثر میکروکپسول سازی بر خواص حرارتی آمونیوم پرکلرات

استاد راهنما:

دکتر عباس اسلامی

استاد مشاور:

دکتر حمید گلچوبیان

نگارش:

معصومه بذرگری

تابستان ۱۳۹۰

تقدیر...

اکنون که به لطف و عنایت پروردگار مراحل تحقیق به پایان رسیده است، شایسته می دانم صمیمانه ترین مراتب سپاسگذاری را حضور تمامی بزرگواران و اساتید محترم ابراز دارم. در تئید و تنظیم این پایان نامه از لطف، محبت و تجربیات ارزنده اساتذ را بهنای گرامی جناب آقای دکتر اسلامی که علاوه بر مقام اسادی، حق معنوی اخلاق را بر من وارد کمال شکر و قدردانی را می نمایم.

از را بهنای های اساتذ شاور که تقدیر آقای دکتر کچویان کمال شکر را دارم.

از اساتذ ان که تقدیرم و عواطف و دکتر نظری و دکتر منادی که زحمات مطالعه و داوری پایان نامه اینجانب را به عهده داشتند، کمال شکر را دارم. همچنین از جناب آقای دکتر فاطمی ناینده تحضیلات تکلیلی که زحمات شرکت در جلسه دفاع را متقبل شدند، صمیمانه قدردانی می نمایم.

در پایان از کالنان دانشکده شیمی، بخش انبار مواد شیمیایی، کتابخانه دانشکده شیمی و نیز هم آزمانه های شیمیایی عزیزم و کلیه دوستان که مرا بهواره مورد لطف قرار داده اند، تشکر می نمایم.

تقدیم به ...

نمال باران را باید تا بشوید غبار نشسته بر کفهایش و سیرایش کند از آب حیات و آفتاب باید تا تاباند نیرو را و محکم کند شاخه های تازه رویده را

به نام مادر

بوسه ای باید زد دست پایی را که می شونند غبار محسوس روزگار را و سیراب می کنند روح تشنه را

به نام پدر

بوسه ای باید زد دست پایی که می تابانند نیرو را و محکم می کنند استواری پایه های زیستن را

این بدیه ناخیر تقدیم به استواری یک تکلیه گاه، پدرم

نخاه پر مهر مادرم

بمهرام همیشه زندگی زدیم، بمهرام

و خواهران و برادر عزیزم به خاطر همه چیز

## چکیده:

با وجود مزیت‌های آمونیوم پرکلرات (AP) به عنوان یک اکسیدکننده حالت جامد، شامل محتوای بالای اکسیژن و اینکه در تجزیه هیچ پسماندی به جای نمی‌گذارد، فرآیند تجزیه گرمایی متوالی آن در یک رنج دمای وسیع هنوز هم مشکل‌ساز می‌باشد. هدف این تحقیق بررسی شرایط بهینه برای اصلاح ویژگی‌های تجزیه گرمایی ذرات آمونیوم پرکلرات توسط تکنیک‌های میکروکپسول‌سازی می‌باشد. از روش حلال-غیرحلال جهت میکروکپسول‌سازی ذرات آمونیوم پرکلرات توسط تعدادی عامل پوشش دهنده پلیمری نظیر نیتروسولولز و ویتون استفاده شده است. گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)، تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) و وزن‌سنجی گرمایی (TG) و میکروسکوپ الکترونی پویایی (SEM) برای بررسی خصوصیات گرمایی، گرمای تجزیه شدن و مورفولوژی پوشش نمونه‌ها بکار گرفته شده است. بررسی‌های ما نشان داد که با وجود اینکه میکرو ذرات آمونیوم پرکلرات به طور موثر با نیتروسولولز و ویتون پوشش داده می‌شوند اما یک کاهش قابل توجه در گرمای تجزیه درمورد ویتون رخ می‌دهد، بنابراین نیتروسولولز به عنوان یک عامل پوشش دهنده برتر ترجیح داده شد. بهر حال گرمای تجزیه شدن برای ذرات آمونیوم پرکلرات خالص و همچنین ایده‌آل‌ترین ذرات پوشش داده شده با نیتروسولولز و ویتون بترتیب ۳۸۰، ۵۰۳ و ۳۳۰ J/g می‌باشد. داده‌های حاصل از آزمایشات DSC ناهم‌دما نشان داد که با افزایش سرعت گرم کردن، دمای تجزیه شدن افزایش می‌یابد. همچنین انرژی فعال‌سازی،  $\Delta H^\ddagger$ ،  $\Delta S^\ddagger$  و  $\Delta G^\ddagger$  فرآیندهای تجزیه ذرات آمونیوم پرکلرات خالص و پوشش داده شده در بهینه‌ترین شرایط با استفاده از روش‌های ناهم‌دما اوزاوا و ASTM تعیین گردیدند. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویایی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش پارامترهای موثر مانند نسبت وزنی عامل پوشش دهنده به آمونیوم پرکلرات و حجم و زمان اضافه شدن غیرحلال، ذرات آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده یکنواخت و بدون انباشتگی ایجاد می‌شوند. واژه‌های کلیدی:

ذرات آمونیوم پرکلرات، تجزیه گرمایی، عوامل پوشش پلیمری، حلال-غیرحلال، گرمای تجزیه شدن، پارامترهای سینتیکی

## فهرست مطالب

### عنوان

### صفحه

#### فصل اول-مقدمه و تئوری

۱-۱) آمونیوم پرکلرات .....	۲
۱-۱-۱) ساختار بلور .....	۳
۱-۱-۲) ویژگی های فیزیکی .....	۴
۱-۱-۳) سنتز آمونیوم پرکلرات .....	۵
۱-۱-۴) تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات .....	۵
۱-۱-۴-۱) مکانیسم تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات .....	۷
۱-۱-۴-۱-۱) تجزیه گرمایی براساس انتقال الکترون .....	۷
۱-۱-۴-۱-۲) تجزیه گرمایی براساس انتقال پروتون .....	۸
۱-۱-۴-۱-۳) تجزیه گرمایی براساس شکستن پیوند کلر-اکسیژن .....	۱۰
۱-۱-۵) تابش دهی آمونیوم پرکلرات .....	۱۰
۱-۱-۶) احتراق آمونیوم پرکلرات .....	۱۱
۱-۲) خصوصیات برخی از پرکلرات های فلزی .....	۱۲
۱-۳) میکروکپسول سازی .....	۱۴
۱-۳-۱) فرآیندهای نوع A تولید کپسول .....	۱۷
۱-۳-۱-۱) تجمع مختلط .....	۲۰
۱-۳-۱-۲) تجمع ساده .....	۲۱
۱-۳-۲) فرآیندهای نوع B تولید کپسول .....	۲۶
۱-۳-۲-۱) فرآیند تولید کپسول به روش بستر سیال .....	۲۶
۱-۳-۲-۲) فرآیند تولید کپسول به روش خشک کردن با اسپری .....	۲۷

۲۸	..... روش‌های تجزیه گرمایی
۲۹	..... (۱-۴-۱) روش گرما وزن سنجی (TG)
۳۰	..... (۲-۴-۱) روش تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA)
۳۰	..... (۳-۴-۱) روش گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)
۳۲	..... (۵-۱) تعیین پارامترهای سینتیکی واکنش‌ها
۳۲	..... (۱-۵-۱) روش فلین-وال-اوزاوا
۳۳	..... (۲-۵-۱) روش ASTM E698
۳۳	..... (۳-۵-۱) تعیین ثابت سرعت
۳۴	..... (۴-۵-۱) معادلات مربوط به تعیین آنتروپی فعال‌سازی، آنتالپی فعال‌سازی، انرژی آزاد فعال‌سازی
۳۴	..... (۶-۱) نیتروسولولز
۳۶	..... (۷-۱) ویتون
۳۸	..... (۸-۱) میکروسکوپ الکترونی
۴۱	..... (۹-۱) اهداف تحقیق

### فصل دوم - بخش تجربی

۴۴	..... (۱-۲) مواد مورد استفاده
۴۴	..... (۲-۲) وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده
۴۵	..... (۳-۲) تهیه محلول‌های نیتروسولولز و ویتون
۴۵	..... (۴-۲) روش انجام آزمایش
۴۷	..... (۵-۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی
۴۸	..... (۶-۲) روش‌های تجزیه گرمایی

### فصل سوم - بحث و نتیجه‌گیری

۵۰	..... (۱-۳) بررسی‌های مورفولوژی پوشش میکروکپسول‌های آمونیوم پرکلرات
۵۶	..... (۲-۳) تجزیه گرمایی نمونه‌ها
۵۶	..... (۱-۲-۳) رفتار گرمایی نمونه‌های خالص

- ۵۶ ..... رفتار گرمایی نیتروسولولز خالص (۱-۱-۲-۳)
- ۵۷ ..... رفتار گرمایی ویتون خالص (۲-۱-۲-۳)
- ۵۸ ..... رفتار گرمایی آمونیوم پرکلرات خالص (۳-۱-۲-۳)
- ۵۹ ..... تجزیه گرمایی نمونه‌های آمونیوم پرکلرات در اتمسفر هوا (۲-۲-۳)
- ۶۷ ..... رفتار گرمایی ایده‌آل‌ترین نمونه آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز (۱-۲-۲-۳)
- ۶۸ ..... رفتار گرمایی ایده‌آل‌ترین نمونه آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون (۲-۲-۲-۳)
- ۶۹ ..... اثر سرعت گرمادهی بر نتایج DSC (۳-۳)
- ۷۲ ..... تعیین پارامترهای سینتیکی واکنش‌ها (۴-۳)
- ۷۸ ..... تعیین ثابت سرعت واکنش تجزیه شدن (۵-۳)
- ۸۱ ..... نتیجه‌گیری (۶-۳)



## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
	شکل ۱-۱) ساختار میکروکپسول‌ها (آ) تک هسته‌ای-تک لایه‌ای، (ب) چند هسته‌ای-تک لایه‌ای، (پ) تک هسته‌ای-چند لایه‌ای..... ۱۶
۲۲	شکل ۲-۱) پنج حالت تولید میکروکپسول..... ۲۲
۳۲	شکل ۳-۱) دستگاه‌های تجزیه گرمایی (آ) DSC و (ب) TGA..... ۳۲
۳۴	شکل ۴-۱) پلیمر نیتروسولولز..... ۳۴
۳۷	شکل ۵-۱) ساختار ویتون A..... ۳۷
۴۰	شکل ۶-۱) نمایش طرز کار میکروسکوپ الکترونی..... ۴۰
۴۶	شکل ۱-۲) سیستم آزمایشگاهی میکروکپسول‌سازی..... ۴۶
۵۱	شکل ۱-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نیتروسولولز فیبری..... ۵۱
۵۱	شکل ۲-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی آمونیوم پرکلرات خالص..... ۵۱
۵۲	شکل ۳-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره یک آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز..... ۵۲
۵۲	شکل ۴-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره یک آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون..... ۵۲
۵۲	شکل ۵-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره دو آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز..... ۵۲
۵۲	شکل ۶-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره دو آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون..... ۵۲
۵۳	شکل ۷-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره سه آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز..... ۵۳
۵۳	شکل ۸-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره سه آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون..... ۵۳
۵۳	شکل ۹-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره چهار آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز..... ۵۳
۵۳	شکل ۱۰-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره چهار آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون..... ۵۳
۵۵	شکل ۱۱-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره پنج آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز..... ۵۵
۵۵	شکل ۱۲-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه شماره پنج آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون..... ۵۵

- شکل ۳-۱۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نمونه شماره شش آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز ..... ۵۵
- شکل ۳-۱۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نمونه شماره شش آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون ..... ۵۵
- شکل ۳-۱۵) منحنی TG-DTA نیتروسولولز فیبری؛ اتمسفر هوا؛ سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۶) منحنی TG-DTA ویتون خالص؛ اتمسفر هوا؛ سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۷) منحنی تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات خالص؛ (آ) DSC و TG؛ (ب) TG/DT؛ اتمسفر هوا؛ سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۸) منحنی DSC و TG میکروکپسول‌های پوشش داده شده با نیتروسولولز؛ (آ) نمونه شماره یک؛ (ب) نمونه شماره دو؛ (پ) نمونه شماره سه؛ (ت) نمونه شماره چهار؛ (ث) نمونه شماره پنج؛ اتمسفر هوا؛ سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ..... ۶۳
- شکل ۳-۱۹) منحنی TG/DTG میکروکپسول‌های پوشش داده شده با نیتروسولولز؛ (آ) نمونه شماره یک؛ (ب) نمونه شماره دو؛ (پ) نمونه شماره سه؛ (ت) نمونه شماره چهار؛ (ث) نمونه شماره پنج؛ اتمسفر هوا؛ سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ..... ۶۴
- شکل ۳-۲۰) منحنی TG و DTA میکروکپسول‌های پوشش داده شده با ویتون؛ (آ) نمونه شماره یک؛ (ب) نمونه شماره دو؛ (پ) نمونه شماره سه؛ (ت) نمونه شماره چهار؛ (ث) نمونه شماره پنج؛ اتمسفر هوا؛ سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ..... ۶۵
- شکل ۳-۲۱) منحنی TG/DTG میکروکپسول‌های پوشش داده شده با ویتون؛ (آ) نمونه شماره یک؛ (ب) نمونه شماره دو؛ (پ) نمونه شماره سه؛ (ت) نمونه شماره چهار؛ (ث) نمونه شماره پنج؛ اتمسفر هوا؛ سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ..... ۶۶
- شکل ۳-۲۲) منحنی تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز (نمونه شماره شش)؛ (آ) DSC و TG؛ (ب) TG/DTG؛ اتمسفر هوا؛ سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ..... ۶۸
- شکل ۳-۲۳) منحنی تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون (نمونه شماره شش)؛ (آ) DSC و TG؛ (ب) TG/DTG؛ اتمسفر هوا؛ سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ..... ۶۹
- شکل ۳-۲۴) اثر سرعت گرمادهی بر منحنی‌های DSC (آ) نیتروسولولز خالص؛ (ب) ویتون خالص؛ (پ) آمونیوم پرکلرات خالص؛ (ت) ایده‌آل‌ترین آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز (نمونه شماره شش)؛ (ث) ایده‌آل‌ترین آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون (نمونه شماره شش)؛ اتمسفر هوا ..... ۷۱
- شکل ۳-۲۵) ترسیم  $\text{Ln } \beta$  و  $\text{Ln } \beta/T_m^2$  بر حسب  $1/T_m$  برای نیتروسولولز خالص بر اساس (آ) روش اوزاوا؛ (ب) روش ASTM ..... ۷۴
- شکل ۳-۲۶) ترسیم  $\text{Ln } \beta$  و  $\text{Ln } \beta/T_m^2$  بر حسب  $1/T_m$  برای ویتون خالص بر اساس (آ) روش اوزاوا؛ (ب) روش ASTM ..... ۷۴

- شکل ۳-۲۷) نمودار سینتیکی تجزیه آمونیوم پرکلرات خالص؛ (آ) نمودار  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T_m$  (روش اوزاوا) در مرحله اول تجزیه؛ (ب) نمودار  $\ln \beta/T_m^2$  بر حسب  $1/T_m$  (روش ASTM) در مرحله اول تجزیه؛ (پ) نمودار  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T_m$  (روش اوزاوا) در مرحله دوم تجزیه؛ (ث) نمودار  $\ln \beta/T_m^2$  بر حسب  $1/T_m$  (روش ASTM) در مرحله دوم تجزیه..... ۷۵
- شکل ۳-۲۸) نمودار سینتیکی تجزیه ایده‌آل‌ترین آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولوز (نمونه شماره شش)؛ (آ) نمودار  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T_m$  (روش اوزاوا) در مرحله اول تجزیه؛ (ب) نمودار  $\ln \beta/T_m^2$  بر حسب  $1/T_m$  (روش ASTM) در مرحله اول تجزیه؛ (پ) نمودار  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T_m$  (روش اوزاوا) در مرحله دوم تجزیه؛ (ث) نمودار  $\ln \beta/T_m^2$  بر حسب  $1/T_m$  (روش ASTM) در مرحله دوم تجزیه..... ۷۶
- شکل ۳-۲۹) نمودار سینتیکی تجزیه ایده‌آل‌ترین آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون (نمونه شماره شش)؛ (آ) نمودار  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T_m$  (روش اوزاوا) در مرحله اول تجزیه؛ (ب) نمودار  $\ln \beta/T_m^2$  بر حسب  $1/T_m$  (روش ASTM) در مرحله اول تجزیه؛ (پ) نمودار  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T_m$  (روش اوزاوا) در مرحله دوم تجزیه؛ (ث) نمودار  $\ln \beta/T_m^2$  بر حسب  $1/T_m$  (روش ASTM) در مرحله دوم تجزیه..... ۷۷

### فهرست شماها

- شما ۱-۱) طبقه‌بندی فرآیندهای کوسرواسیون..... ۱۹
- شما ۱-۲) کپسول‌سازی ذرات روغن براساس صمغ عربی و ژلاتین..... ۲۱
- شما ۱-۳) تولید میکروکپسول‌های روغن براساس تجمع ساده با استفاده از دو پلیمر با خواص شیمیایی متفاوت..... ۲۴
- شما ۱-۴) فرآیند تولید کپسول به روش درجا..... ۲۵
- شما ۱-۵) نمودار جریان فرضی برای خشک کردن با اسپری..... ۲۸

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) ویژگی‌های آمونیوم پرکلرات.....	۴
جدول (۲-۱) حلالیت برخی از پرکلرات‌های فلزی.....	۱۴
جدول (۳-۱) مونومرهای فلئوروکربنی تجاری.....	۳۷
جدول (۱-۲) عوامل موثر بر میکروکپسول‌سازی آمونیوم پرکلرات .....	۴۷
جدول (۱-۳) اثر عوامل مختلف بر دمای تجزیه شدن نمونه‌های آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز، تجزیه گرمایی DSC با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا.....	۶۰
جدول (۲-۳) اثر عوامل مختلف بر دمای تجزیه شدن نمونه‌های آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون، تجزیه گرمایی DTA با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا.....	۶۱
جدول (۳-۳) دماهای شروع و پایان کاهش وزن در ناحیه تجزیه آمونیوم پرکلرات پوشش شده با نیتروسولولز.....	۶۲
جدول (۴-۳) دماهای شروع و پایان کاهش وزن در ناحیه تجزیه آمونیوم پرکلرات پوشش شده با ویتون .....	۶۲
جدول (۵-۳) اثر سرعت گرمادهی بر دمای بیشینه تجزیه شدن ویتون خالص؛ نیتروسولولز خالص؛ وزن نمونه‌ها ۳ میلی گرم؛ اتمسفر هوا.....	۷۰
جدول (۶-۳) اثر سرعت گرمادهی بر دمای آغاز و بیشینه تجزیه شدن آمونیوم پرکلرات خالص؛ ایده‌آل‌ترین آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز (نمونه شماره شش)؛ ایده‌آل‌ترین آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با ویتون (نمونه شماره شش)؛ وزن نمونه‌ها ۳ میلی گرم؛ اتمسفر هوا.....	۷۰
جدول (۷-۳) پارامترهای سینتیکی برای واکنش تجزیه شدن نیتروسولولز خالص و ویتون خالص به روش اوزاوا.....	۷۹
جدول (۸-۳) پارامترهای سینتیکی برای واکنش تجزیه شدن نیتروسولولز خالص به روش ASTM E698.....	۷۹
جدول (۹-۳) پارامترهای سینتیکی برای واکنش تجزیه شدن آمونیوم پرکلرات خالص، ایده‌آل‌ترین آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز و ویتون (نمونه شماره شش) به روش اوزاوا.....	۸۰
جدول (۱۰-۳) پارامترهای سینتیکی برای واکنش تجزیه شدن آمونیوم پرکلرات خالص، ایده‌آل‌ترین آمونیوم پرکلرات پوشش داده شده با نیتروسولولز و ویتون (نمونه شماره شش) به روش ASTM E698.....	۸۰

## لیست علائم و اختصارات

A	Frequency factor
DTA	Differential thermal analysis
DSC	Differential scanning calorimetry
$E_a$	Activation energy
$\Delta G$	Free energy
$\Delta G_f^\circ$	Standard free energy of formation
$\Delta G^\#$	Free energy of activation
h	Plank constant
$\Delta H_f^\circ$	Standard enthalpy of formation
$\Delta H^\#$	Enthalpy of activation
k	Rate constant
kJ	Kilo jouled
$k_B$	Boltzman constant
mol	Mole
TG	Thermogravimetry
$T_m$	Maximum peak temperature
$t_{1/2}$	Half life
$\Delta S^\#$	Entropy of activation
SEM	Scanning electron microscope
$S^\circ$	Standard entropy

# فصل اول:

مقدمه و تئوری

## ۱-۱) آمونیوم پرکلرات

آمونیوم پرکلرات یک ترکیب معدنی با فرمول  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  است. این ترکیب یک ماده بلوری سفید رنگ است و کاربردهای مختلفی دارد نظیر استفاده در انفجارها و کارهای آتش، به عنوان اکسنده در پیشران‌های جامد در موشک‌ها و پرتابه‌ها، واسطه شیمیایی برای آلکین‌ها و پرکلرات‌های فلزی، مکمل غذای حیوانات، مولد اکسیژن در سیستم‌های تأمین نیرو زیردریایی‌ها، حفاظ‌های بمب و دستگاه‌های تنفسی، جزئی از بادکننده کیسه هوا و اجزاء کبریت‌ها.

آمونیوم پرکلرات در دمای بالا به گازهای سمی مانند کلر، هیدروژن و اکسی‌نیتروژن تجزیه می‌گردد. این ماده نمی‌سوزد ولی در ترکیب با مواد سوختنی یک اکسنده قوی و انفجاری است. آمونیوم پرکلرات واکنش پذیری بالایی دارد و در اثر برخورد و یا در دمای بالا به شدت تجزیه شده و منفجر می‌شود. این ماده می‌تواند با پودرهای نرم فلزی، سولفورها و فسفرها یک ترکیب منفجره تشکیل دهد [۱-۳].

بر اساس طبقه‌بندی انجمن ملی حفاظت از آتش (NFPA)<sup>۱</sup> آمونیوم پرکلرات در گروه چهارم اکسنده‌ها

قرار می‌گیرد که دارای ویژگی‌های زیر می‌باشد:

- ۱- در تماس با مقدار معینی آلاینده منفجر می‌شود.
- ۲- در مواجهه با مقدار کمی گرما، ضربه یا اصطکاک منفجر می‌شود.
- ۳- سرعت سوختن مواد قابل اشتعال را افزایش می‌دهد.
- ۴- باعث اشتعال خودبه‌خودی مواد سوختی می‌شود [۳].

کاربرد اصلی و مهم آمونیوم پرکلرات استفاده از آن در پیشران‌های جامد کامپوزیتی است. محتوای بالای اکسیژن در آمونیوم پرکلرات (۵۴/۵ درصد وزنی) و این واقعیت که در تجزیه هیچ پسماند جامدی به جای نمی‌گذارد کاربرد آن را به عنوان ترکیب اکسنده غیرقابل تعویض و استثنایی در سوخت موشک‌های جامد کامپوزیتی تعیین می‌کند. مقدار آمونیوم پرکلرات در سوخت پیشران جامد کامپوزیتی معمولاً ۷۰ تا ۷۵ درصد وزنی است [۴]. پیشران بخشی از موشک است که نیروی رانش را فراهم می‌کند و از مهم‌ترین قسمت‌های موشک محسوب می‌شود [۵].

### ۱-۱-۱ ساختار بلور

آمونیوم پرکلرات دارای دو دگرشکل مهم است که عبارتند از:

(۱) ساختار بلوری ارتورومبیک که در ناحیه دمایی پایین‌تر از  $240^{\circ}\text{C}$  پایدار است.

(۲) ساختار بلوری مکعبی که در ناحیه دمایی بالاتر از  $240^{\circ}\text{C}$  ایجاد می‌شود [۶].

گرمای انتقال فاز از ساختار ارتورومبیک به ساختار مکعبی  $11.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  می‌باشد. سلول واحد

ساختار ارتورومبیک شامل ۴ مولکول است و پارامترهای سلول واحد آن عبارتند از:  $a = 0.72029 \text{ nm}$

و  $b = 0.5816 \text{ nm}$  و  $c = 0.7449 \text{ nm}$ . ۴ اتم اکسیژن یک چهاروجهی حول اتم کلر تشکیل می‌دهند و فاصله

بین اتم‌های کلر و اکسیژن  $0.143 \text{ nm}$  است. هر یون آمونیوم به وسیله ۱۲ اتم اکسیژن احاطه می‌شود، ۸

<sup>1</sup> -National Fire Protection Association



اتم در فاصله  $0.294-0.308$  nm و ۴ اتم اکسیژن در فاصله  $0.325-0.352$  nm نسبت به یون آمونیوم می-باشند [۶-۸].

ساختار مکعبی مشابه ساختار بلوری سدیم کلرید است، سلول واحد آن شامل ۴ مولکول می-باشد و پارامتر سلول واحد آن  $a = 0.763$  nm است. مطالعات ESR، NMR و پراش نوترون مشخص نمود که در ساختار مکعبی هر دو یون آمونیوم و پرکلرات می-توانند آزادانه چرخش نمایند اما در ساختار ارتورومبیک تنها یون آمونیوم چرخش می-کند [۹-۱۱].

### ۱-۱-۲ ویژگی‌های فیزیکی

فهرستی از ویژگی‌های آمونیوم پرکلرات در جدول (۱-۱) ارائه شده است.

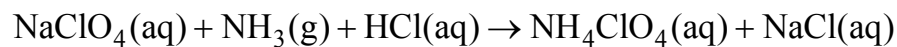
جدول (۱-۱) ویژگی‌های آمونیوم پرکلرات

$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	فرمول مولکولی
۱۱۷٫۵	وزن مولکولی (گرم بر مول)
۵۴٫۵	محتوای نیتروژن (درصد وزنی)
پودر سفید بلوری	وضعیت ظاهری
۲۱	حلالیت در آب (گرم بر صد میلی لیتر آب)
۱٫۹۵	دانسیته (گرم بر سانتی‌متر مکعب)
تجزیه گرمازا قبل از ذوب در بیشتر از $200^\circ\text{C}$	نقطه ذوب (درجه سانتی‌گراد)
-۲۹۵٫۰۲۴	آننتالپی مولی استاندارد تشکیل $(\text{kJ mol}^{-1})$ ، $\Delta H_f^\circ$
-۸۸٫۸۲۵	انرژی مولی گیبس تشکیل استاندارد $(\text{kJ mol}^{-1})$ ، $\Delta G_f^\circ$
۱۸۶٫۰۱	آنترופی مولی استاندارد $(\text{kJ mol}^{-1})$ ، $S^\circ$
-۶۹۱٫۵۸	آنترופی مولی تشکیل استاندارد $(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ ، $\Delta S_f^\circ$

مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در  $25$  درجه سانتی‌گراد محاسبه شده‌اند.

### ۱-۱-۳) سنتز آمونیوم پرکلرات

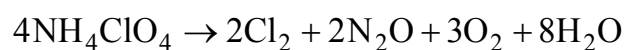
در صنعت آمونیوم پرکلرات از واکنش سدیم پرکلرات با آمونیاک و هیدروکلریک اسید تهیه می‌شود. در این واکنش علاوه بر آمونیوم پرکلرات، سدیم کلرید هم تشکیل می‌شود. بلور آمونیوم پرکلرات به طور صنعتی از طریق تبلور جزء به جزء مخلوط این واکنش در مقیاس بالا تهیه می‌شود [۱۲].



### ۱-۱-۴) تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

پایداری گرمایی آمونیوم پرکلرات شدیداً به روش تهیه بلورهای آن، عملیات ابتدایی و زمان نگهداری نمونه بعد از حصول بلورها بستگی دارد [۶].

اولین تحقیق در مورد آنالیز محصولات گازی آمونیوم پرکلرات توسط دود<sup>۲</sup> انجام شد. او دریافت که ترکیب محصولات تجزیه گرمایی به دما بستگی دارد. در دماهای کمتر از ۳۰۰°C آمونیوم پرکلرات طبق واکنش زیر تجزیه می‌شود:

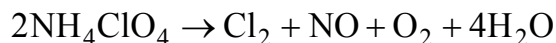


علاوه بر محصولات فوق، مقدار جزئی HCl، ClO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> هم تشکیل می‌شود.

---

<sup>2</sup> - Dode

در دماهای بالاتر از  $350^{\circ}\text{C}$ ، تجزیه به صورت زیر است:



علاوه بر این مقادیر جزئی از  $\text{HCl}$ ،  $\text{NOCl}$  و  $\text{NO}_2$  نیز تشکیل می‌شود [۱۳].

بیرکام شو<sup>۳</sup> و نیومن<sup>۴</sup> مشاهدات دود را درباره توزیع محصول حساس به دما تأیید کردند. در بررسی کامل محصولات تجزیه آمونیوم پرکلرات که توسط روزر<sup>۵</sup>، اینامی<sup>۶</sup> و وایز<sup>۷</sup> با استفاده از روش جریان انجام شد نتایج قبلی تأیید شد [۱۴]. هیس<sup>۸</sup> و میجر<sup>۹</sup> تحقیقات طیف سنجی جرمی محصولات تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را در کوره‌ای نزدیک منبع یون انجام دادند و در دماهای  $111-120^{\circ}\text{C}$  آمونیاک، هیدروکلریک اسید، کلر، اکسیژن و مقادیر جزئی از اکسیدهای نیتروژن را به‌عنوان محصول بدست آوردند. آنها نتیجه گرفتند که محصولات اولیه تجزیه گرمایی آمونیاک و پرکلریک اسید می‌باشند [۱۵]. گاش‌گرین<sup>۱۰</sup> و والتون<sup>۱۱</sup> با استفاده از طیف سنج جرمی تفکیک بالا نتایجی مشابه هیس و میجر بدست آوردند [۱۶]. کروبین‌چو<sup>۱۲</sup> تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را با استفاده از گرمایش پالسی مقادیر کم از آمونیوم پرکلرات بصورت لایه نازک ترسیب شده روی عنصر حرارتی تیتانیوم در ترکیب با طیف سنج زمان پرواز مطالعه کرد. آمونیاک و پرکلریک اسید به‌عنوان محصولات اولیه از تفکیک آمونیوم پرکلرات در طیف جرمی آشکار شدند [۱۷]. پلت<sup>۱۳</sup> و کافر<sup>۱۴</sup> تجزیه گرمایی را تحت گرمایش سریع با کمک لیزر دی‌اکسیدکربن مطالعه کردند که بر اساس نتایج مطالعات آنها آمونیاک و پرکلریک اسید محصولات اولیه گرماکافت می‌باشند که بتدریج مقدار آنها کاهش

---

<sup>3</sup> - Bircomshaw

<sup>4</sup> - Newman

<sup>5</sup> - Rosser

<sup>6</sup> - Inami

<sup>7</sup> - Wise

<sup>8</sup> - Heath

<sup>9</sup> - Major

<sup>10</sup> - Goshgarian

<sup>11</sup> - Walton

<sup>12</sup> - Korobeinichev

<sup>13</sup> - Pellet

<sup>14</sup> - Cofer

می‌باید و محصولات ثانویه مانند کلر، آب، اکسیژن، نیتروژن، هیدروکلریک اسید، دی‌اکسید کلر و نیتروس-  
اکسید ظاهر می‌شوند [۱۷].

#### ۱-۱-۴-۱) مکانیسم تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات نسبتاً پیچیده است، اساساً به این دلیل که این مولکول ساده شامل ۴ عنصر متفاوت نیتروژن، هیدروژن، کلر و اکسیژن است. اگر همه حالت‌های اکسایش بالقوه این چهار عنصر در نظر گرفته شود، می‌توان بیش از هزار واکنش شیمیایی برای آن نوشت. علاوه بر این، آنچه آمونیوم پرکلرات را نسبت به سایر پیشران‌ها و مواد منفجره متفاوت می‌سازد وجود کلر است درحالی‌که تقریباً بیشتر مواد انرژی‌زا (اما نه همه آنها) شامل کربن، هیدروژن و اکسیژن می‌باشند. علاوه بر این، ناخالصی‌ها نقش مهمی در تجزیه، احتراق و سرعت سوختن آمونیوم پرکلرات ایفا می‌کنند. به دلیل همین پیچیدگی‌ها، شیمی واکنش آمونیوم پرکلرات هنوز تا حد زیادی درک نشده است [۱۸].

سه مکانیسم برای تجزیه آمونیوم پرکلرات پیشنهاد شده است:

۱- تجزیه گرمایی براساس انتقال الکترون

۲- تجزیه گرمایی بر اساس انتقال پروتون

۳- تجزیه گرمایی از طریق شکسته شدن پیوند کلر-اکسیژن

#### ۱-۱-۴-۱-۱) تجزیه گرمایی بر اساس انتقال الکترون