



دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

دانشکده علوم واحد ابهر

گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه:

تهیه ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲- هگزا نیترو-۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲- هگزا آزا ایزوورتزیتان ( HNIW )  
نانو سایز

استاد راهنما: جناب آقای دکتر یدالله بیات

استاد مشاور: جناب آقای دکتر محمد رضا پور هروری

نگارش: ویدا زینالی

شهریور ۱۳۸۸

## چکیده

بسیاری از خواص یک محصول با توجه به کاربرد آن می تواند به وسیله شکل، تغییر اندازه ذرات و توزیع آن ها قابل تنظیم باشد. این مطلب در مورد گستره وسیعی از مواد منفجره، پلیمرها، مواد دارویی، رنگ ها، فوق هادی ها، کاتالیزورها و ترکیبات معدنی کاربردهای فراوانی دارد. در مورد مواد منفجره جامد و پیشرانه ها، اندازه ذرات و توزیع دانه بندی نقش اساسی در تثبیت فرایند احتراق بر عهده دارد، در واقع دستیابی به بالاترین عملکرد یک ماده منفجره جامد به اندازه ذرات آن بستگی دارد.

محققینی که در زمینه مواد پر انرژی فعالیت دارند همواره در تلاشند تا به موادی با عملکرد بالا دست یابند. اما نگاهی دقیق تر به تاریخچه و روند پیشرفت مواد منفجره نشان می دهد که در راستای نیل به این هدف، آنان همواره به دنبال تولید مواد منفجره با حساسیت کمتر به ضربه و اصطکاک نیز بوده اند تا بتوانند رخدادهای ناخواسته را به حداقل برسانند. یکی از روش های کاهش حساسیت مواد منفجره ریز کردن آن ها می باشد. در مواد توده ای تنها درصد کمی از اتمها در سطح یا نزدیکی آن وجود دارند در حالی که در مواد نانو، کوچک بودن اندازه ذرات باعث حضور بیش از نیمی از آن ها در نزدیکی سطوح تماس شده و خصوصیات سطح مثل سطوح انرژی، ساختار الکترونی و واکنش پذیری متفاوتی به چشم می خورد که نتیجه آن ایجاد خصوصیات متفاوت در مواد خواهد بود.

مواد منفجره در مقیاس نانو به دلیل نقص بلور<sup>۱</sup> کمتر معمولاً دارای حساسیت کمتر و ایمنی بیشتری بوده و به واسطه آزادسازی انرژی بیشتر عملکرد محصولات نظامی را افزایش می دهند. روش های تولید مواد منفجره بسیار ریز را می توان به دو دسته کلی تقسیم نمود:

۱- کریستالیزاسیون

۲- آسیاب کردن

انواع روش های آسیاب کردن از جمله جت میل و بال میل در محیط خشک و مرطوب برای مواد منفجره مناسب نیستند چون ذرات تحت تنش های مکانیکی قرار می گیرند و ایجاد نا امنی می کنند. روش های کریستالیزاسیون از جمله تبخیری، تبریدی، در خلأ و حلال / ضدحلال برای تولید ذرات بسیار ریز با مورفولوژی دلخواه مناسب می باشند و مزایای زیادی دارند.

ترکیب ۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰, ۱۲ - هگزا نیترو - ۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰, ۱۲ - هگزا آزا ایزو ورتزیتان با علامت اختصاری HNIW و معروف به CL-20 قوی ترین ماده منفجره شناخته شده می باشد که اولین بار در سال ۱۹۹۰ سنتز شده است. این ترکیب به واسطه چگالی، سرعت انفجار و فشار انفجار بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است و در انواع مهمات استراتژیک به کار می رود. دانه بندی بسیار ریز آن به خصوص در اندازه نانو در پیشرانه های استراتژیک به کاررفته و سبب بهبود عملکرد و خواص مکانیکی پیشرانه می شود. در این فعالیت پژوهشی ابتدا CL-20 طی چهار مرحله سنتز و شناسایی شده و سپس با روش اسپری کردن درون ضدحلال و به کمک امواج فرا صوت به اندازه نانو تبدیل شده است. روش به کار رفته برای اولین بار منجر به تولید ذرات نانو سایز CL-20 شده و محدودیت تولید ندارد. همچنین تمام پارامترهای مؤثر از جمله نوع حلال، نوع ضدحلال، دمای ضدحلال، مدت تابش امواج فراصوت، شدت هم زدن و... بهینه شده اند.

# فهرست مطالب

صفحه

عنوان

## فصل اول: معرفی CL-20 و روش های سنتز آن

۲	مقدمه.....
۴	۱-۱ معرفی CL-20.....
۵	۱-۲ پلی مورف های CL-20.....
۷	۱-۳ خواص انفجاری CL-20.....
۸	۱-۴ حساسیت به ضربه و شوک.....
۸	۱-۵ پایداری حرارتی CL-20.....
۹	۱-۶ روش های سنتز نیترا مین های حلقوی.....
۱۰	۱-۷ روش های سنتز CL-20.....
۱۰	۱-۷-۱ روش نیلسن.....
۱۳	۱-۷-۲ سنتز CL-20 از طریق نیتراسیون هگزا آمید.....
۱۴	۱-۷-۳ سنتز CL-20 از طریق حد واسط ۲, ۶, ۸, ۱۲ - تترا استیل - ۴, ۱۰ - دی فرمیل هگزا آزا ایزوورتریتان (TADF).....
۱۵	۱-۷-۴ نیتراسیون TADB و تولید CL-20.....
۱۶	۱-۷-۵ تولید CL-20 با استفاده از ۲, ۶, ۸, ۱۲ - تترا استیل - ۴, ۱۰, ۸, ۱۰, ۱۲ - هگزا آزا ایزوورتریتان (TAIW).....
۱۶	۱-۷-۵-۱ نیتراسیون TAIW توسط مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید.....
۱۷	۱-۷-۵-۲ نیتراسیون TAIW به CL-20 توسط N2O5.....
۱۹	۱-۸ سنتز حدواسط های CL-20.....
۲۰	۱-۸-۱ سنتز ۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰, ۱۲ - هگزا بنزیل - ۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰, ۱۲ - هگزا آزا ایزوورتریتان (HBIW).....
۲۰	۱-۸-۲ سنتز ۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰, ۱۲ - تترا استیل - ۴, ۱۰ - دی بنزیل - ۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰, ۱۲ - هگزا آزا ایزوورتریتان (TADB).....
۲۱	۱-۸-۲-۱ سنتز TADB با استفاده از هیدروژناسیون HBIW.....
۲۳	۱-۸-۲-۲ سنتز TADB توسط سریم آمونیوم نترات (CAN) و KMnO4.....
۲۴	۱-۸-۳ حدواسط های حاصل از هیدروژناسیون TADB.....
۲۴	۱-۸-۳-۱ سنتز TADF.....

# فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱-۳-۸-۱ - سنتز ۲, ۶, ۸, ۱۲ - تراستیل - ۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰, ۱۲ - هگزا آزا ایزو ورتزیتان و نمکهای آن.....	۲۵
<b>فصل دوم: روش های تولید پودرهای بسیار ریز و کاربرد آن ها</b>	
مقدمه.....	۲۸
۱-۲- روش های تبلور.....	۲۸
۱-۱-۲- تبلور مذاب.....	۲۹
۲-۱-۲- تبلور سرمایشی.....	۳۰
۳-۱-۲- تبلور تبخیری.....	۳۱
۴-۱-۲- تبلور رسوبی و واکنشی.....	۳۱
۲-۲- نقص های بلوری.....	۳۴
۳-۲- تبلور مواد پر انرژی.....	۳۸
۴-۲- کیفیت محصول پرانرژی.....	۴۰
۵-۲- تهیه PETN بسیار ریز.....	۴۴
۶-۲- تولید آمونیم پرکلرات ریز.....	۴۵
۷-۲- معایب روشهای تبلور.....	۴۸
۸-۲- روشهای مکانیکی کاهش اندازه ذرات.....	۴۸
۹-۲- معایب روشهای مکانیکی.....	۵۲
۱۰-۲- تهیه فرمولاسیون های نانو سایز مواد پر انرژی (Sol-Gel).....	۵۰
۱-۱۰-۲- کامپوزیت های پر انرژی دارای ذرات CL - 20.....	۵۴
۱۱-۲- روش تبخیر با لیزر.....	۵۶
۱۲-۲- روش پلاسمای امواج رادیویی.....	۵۷
۱۳-۲- روش تجزیه حرارتی.....	۵۷
۱۴-۲- روش های شیمیایی.....	۵۷
۱۵-۲- روش های لیزر پالس شده.....	۵۸
۱۶-۲- روش چرخش مذاب.....	۵۸
۱۷-۲- تولید پودرهای خیلی ریز به وسیله سیالات فوق بحرانی.....	۵۸
۱-۱۷-۲- تشکیل ذره به وسیله سیال فوق بحرانی.....	۶۱
۱-۱-۱۷-۲- فرایند RESS.....	۶۲

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱-۱-۱-۱۷-۲- ایجاد ذرات نانوسایز ۳- نیترو ۱ و ۲ و ۴ - تری آزول (NTO) و CL-20	۶۲
۲-۱-۱۷-۲- فرایند SAS	۶۶
۳-۱-۱۷-۲- فرایند PGSS	۶۶
<b>فصل سوم : اولتراسونیک</b>	
تاریخچه و مقدمه	۶۹
۱-۳- دامنه فرکانس صوت	۷۲
۲-۳- کاربردهای صنعتی اولتراسونیک	۷۴
۳-۳- سونوشیمی	۷۴
۴-۳- سونو کریستالیزاسیون	۷۶
۵-۳- امتیازات سونو کریستالیزاسیون	۷۹
۱-۵-۳- کنترل اندازه ذرات و توزیع دانه بندی مواد منفجره با استفاده از اولتراسونیک	۸۱
۱-۵-۳- اثر زمان افزایش ضدحلال و زمان تابش ثانویه بر اندازه ذرات	۸۲
۲-۵-۳- اثر زمان افزایش ضدحلال و زمان تابش ثانویه بر توزیع دانه بندی	۸۴
<b>فصل چهارم : بخش تجربی</b>	
مقدمه	۹۰
مشخصات دستگاهی	۹۱
۱-۴- سنتز ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ ، ۱۰ ، ۱۲ - هگزا بنزیل - ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ ، ۱۰ ، ۱۲ - هگزاآزا	۹۱
۱-۴-۱- خالص سازی HBIW درحلال استونیتریل	۹۲
۲-۴-۱- سنتز ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ ، ۱۲ - تتراستیل - ۴ ، ۱۰ - دی بنزیل هگزاآزا ایزوورتزیتان (TADB)	۹۲
۳-۴-۱- سنتز ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ ، ۱۲ - تتراستیل - ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ ، ۱۰ - هگزا آزا ایزو ورتزیتان (TAIW)	۹۳
۴-۴-۱- سنتز ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ ، ۱۰ ، ۱۲ - هگزا نیترو - ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ ، ۱۰ ، ۱۲ - هگزا آزا ایزو ورتزیتان (CL-20)	۹۵
۲-۴- تهیه هگزانیترو هگزا آزا ایزو ورتزیتان (HNIW) نانو سایز	۹۵
۴-۲-۱- تولید مواد منفجره بسیار ریز توسط روش کریستالیزاسیون حلال/ضدحلال	۹۶
۴-۲-۱-۱- اثر حلال	۹۷
۴-۲-۱-۲- اثر غلظت محلول	۹۸
۴-۲-۱-۳- اثر ضد حلال	۹۸

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۰۲	۴ - ۲ - ۱ - ۴ - اثر دما
۱۰۴	۴ - ۲ - ۱ - ۵ - اثر دور هم زن
۱۰۵	۴ - ۲ - ۱ - ۶ - اثر ترتیب خوراک دهی
۱۰۵	۴ - ۲ - ۱ - ۷ - اثر ماده کاهش دهنده کشش سطحی
۱۰۷	۴ - ۲ - ۲ - ۲ - روش پاشش توسط هوا به درون ضد حلال
۱۰۸	۴ - ۲ - ۲ - ۱ - اثر دبی هوا
۱۰۹	۴ - ۲ - ۲ - ۲ - دبی محلول اتیل استات
۱۱۱	۴ - ۲ - ۲ - ۳ - اثر دمای محلول اتیل استات
۱۱۲	۴ - ۲ - ۲ - ۴ - اثر قطر نازل
۱۱۴	۴ - ۲ - ۳ - سونو کریستالیزاسیون CL-20
۱۱۴	۴ - ۲ - ۳ - ۱ - سونو کریستالیزاسیون همراه با افزایش قطره ای ضد حلال
۱۱۵	۴ - ۲ - ۳ - ۱ - ۱ - اثر ضد حلال
۱۱۷	۴ - ۲ - ۳ - ۲ - اثر دما
۱۱۹	۴ - ۲ - ۳ - ۲ - سونو کریستالیزاسیون CL-20 با استفاده از دستگاه پاشش توسط هوا
۱۲۱	نتیجه گیری
۱۲۲	ضمائم
۱۳۲	مراجع

# فصل اول

## معرفی CL-20 وروش های سنتزان



## مقدمه

یکی از پارامترهای مهم و مؤثر در قدرت انفجاری یک ماده چگالی آن می باشد. معادله های زیر نقش چگالی را در پارامترهای انفجاری نشان می دهند.

$$D = A\phi^{1/2} (1 + B\rho_0)$$

$$P = K\rho_0^2 \phi$$

$$\phi = NM^{1/2} Q^{1/2}$$

در معادله های فوق :

D : سرعت انفجار ( km/s )

P : فشار انفجار ( Kbar )

$\rho_0$  : چگالی اولیه ( $\text{g/cm}^3$ )

N : مولهای گاز حاصل از انفجار بر گرم

M : متوسط جرم مولکولی گازهای حاصل از انفجار

Q : انرژی شیمیایی حاصل از واکنش (cal/g)

A, B, K : پارامترهای ثابت

مشاهده می شود که فشار انفجار یک ماده منفجره با مجذور چگالی آن رابطه مستقیم دارد. همچنین

چگالی بالاتر ماده در عملکرد مواد پرانرژی نقش به سزایی دارد.

بعضی از تدابیر که برای بالا بردن چگالی ترکیب از آنها استفاده می شود، عبارتند از:

۱- تقارن ساختار



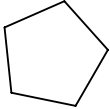
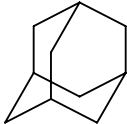
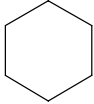
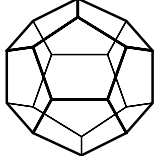
۲- بهینه کردن تعداد کربن های نوع سوم و چهارم و نیتروژن نوع سوم

۳- تراکم حلقه و ایجاد ساختارهای قفسی

بیشترین چگالی در ترکیب های آلی در ساختارهای چند حلقه ای قفسی یافت می شود.

در جدول زیر، اثر حلقه ای شدن روی چگالی ترکیب نشان داده شده است.

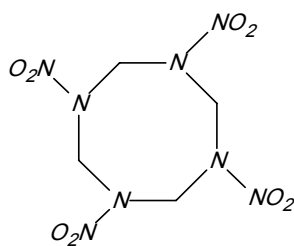
جدول ۱-۱- ارتباط چگالی و ساختار

Monocycle	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Caged	Density
	0.70		1.28
	0.74		1.07
	0.78		1.45

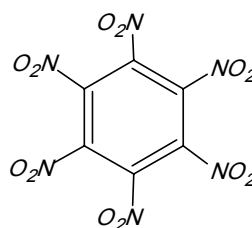
هر چه تعداد هیدروژن در ترکیب کمتر باشد مولکول متراکم‌تر شده و چگالی ترکیب بالاتر می‌رود. محققین مواد منفجره همواره به دنبال مواد پر انرژی با چگالی بالاتر از  $2 \text{ g/cm}^3$  و سرعت انفجاری بالاتر از  $10 \text{ mm}/\mu\text{sec}$  بوده‌اند. موادی با این خواص، فشار انفجاری بیش از  $400 \text{ Kbar}$  خواهند داشت.

به عنوان نمونه HMX و هگزا نیترو بنزن<sup>۱</sup> چگالی بلوری نزدیک ۲ دارند و فشار انفجار آنها حدود  $400$  کیلو بار می باشد. شکل ۱-۱ ساختار این دو ترکیب را نشان می دهد. RDX (هگزوزن) و HMX (اکتوزن) دو ماده منفجره متعارف از خانواده نیترامین‌های تک حلقه‌ای با چگالی کریستالی  $1.81 \text{ g/cm}^3$  و  $1.9 \text{ g/cm}^3$  می‌باشند. در این ترکیبات نسبت کربن به عامل نیترامین ۱:۱ می‌باشد ( فرمول عمومی آنها  $(\text{CH}_2\text{N}-\text{NO}_2)_n$  می‌باشد).

1.HNB



**HMX**



**HNB**

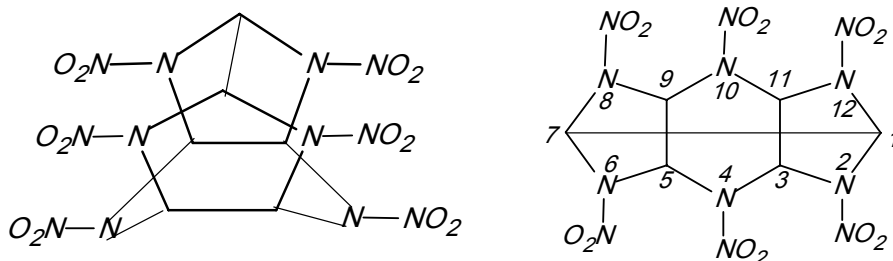
شکل ۱-۱- ساختار HMX و HNB

ترکیب های نیترامین چند حلقه‌ای نسبت به نیترامین های تک حلقه‌ای چگالی بالاتری دارند [۱].  
مهمترین مسئله در سنتز این ترکیبات، تهیه قفس پلی آمین مناسب است. تا سال ۱۹۹۱ هیچ ساختار پلی‌آزای مطلوبی برای ترکیبات انفجاری پیشنهاد شده، شناخته نشده بود. دومین مسئله، این است که ساختارهای نیتروژنی آمینی و ارتو آمیدی در داخل قفسها، در شرایط واکنش نیتراسیون آسیب پذیر بوده و به واکنشهای باز شدن حلقه منجر می شوند، به طوری که محیط اسیدی و اکسیدکنندگی مخلوط نیتراسیونی به سادگی می‌تواند چنین ساختارهایی را تخریب نماید. نمونه‌هایی از مهم ترین ترکیب های انفجاری چند حلقه‌ای عبارتند از:

ترکیبات نیترو از پریسمان، کوبان و مشتقات آن، آدامنتان، نور آدامنتان و نیترامین های چند حلقه‌ای قفسی.

### ۱-۱- معرفی CL-20

این ترکیب یکی از مهمترین اعضاء خانواده نیترامین های چند حلقه‌ای قفسی می‌باشد که ساختارهای مختلف آن در زیر نمایش داده شده است:



شکل ۱-۲- ساختار CL-20

CL-20 با نامهای شیمیایی زیر در متون علمی ذکر شده است:

(۱) هگزانیتروهگزاآزا ایزوورتریتان ( HNIW ).

(۲) ۱۲، ۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲- هگزانیترو-۱۲، ۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲- هگزاآزاتراسیکلو [ 5, 5, 0, 0<sup>5,9</sup>, 0<sup>3,11</sup> ]

دودکان.

(۳) اکتا هیدرو-۱۰، ۸، ۷، ۴، ۳، ۱- هگزانیترو-۶، ۵، ۲- (ایمینو متن ایمینو)-H-۱- ایمیدازو [۵، ۴-b]

پیرازین.

ساختار قفسی CL-20 سبب ایجاد چهار پارامتر مثبت در آن می‌گردد:

۱- بدلیل فشرده بودن ساختار آن ( قفسی ) چگالی بالایی دارد.

۲- بدلیل چند حلقه‌ای بودن، فشار حلقه و گرمای تشکیل بالایی دارد.

۳- نسبت اکسیژن به سوخت ( O به H<sub>2</sub>C ) در آن تعدیل شده است.

۴- پایداری حرارتی خوبی را سبب میشود.

### ۱-۲- پلی مورف‌های CL-20

CL-20 نیز مانند HMX دارای چهار پلی‌مورف (ε و γ و β و α) است. این شکل‌های بلورین

حساسیت و چگالی‌های متفاوتی دارند. در کاربردهای نظامی، فرم ε به دلیل داشتن چگالی بیشتر و

حساسیت کمتر مناسب تر می باشد. معمولاً روشهای تولید CL-20 فرم کریستالی  $\alpha$  را تولید می کنند، که باید به فرم  $\varepsilon$  که مصارف نظامی دارد تبدیل گردد.

فرم  $\alpha$  دارای بلورهای با حفره خالی در وسط می باشد که می تواند درون این حفره ها مولکول آب قرار گیرد. بلورهای  $\alpha$  بصورت خشک چگالی  $1/961 \text{ g/cm}^3$  دارند. فرم  $\beta$  به صورت خشک از کریستالیزاسیون در حلال بنزن به دست می آید و چگالی آن  $1/985 \text{ g/cm}^3$  می باشد. با حرارت دادن فرم  $\beta$  میان دو صفحه نازک شیشه ای (زیر میکروسکوپ) فرم  $\gamma$  با چگالی  $1/916 \text{ g/cm}^3$  حاصل می شود. دمای این تبدیل  $185^\circ\text{C}$  می باشد. با ادامه دادن حرارت تا بالای  $185^\circ\text{C}$  فرم  $\varepsilon$  به دست می آید. (دمای انتقال  $230^\circ\text{C}$  می باشد). دمای تجزیه CL-20 حدود  $250-260^\circ\text{C}$  می باشد. فرم  $\varepsilon$  دارای دانسیته  $2/044 \text{ g/cm}^3$  است. به دلیل اهمیت موضوع، مطالب ذکر شده درباره چگالی پلی مورف های ترکیب CL-20، در جدول ۱-۲ خلاصه شده است:

جدول ۱-۲- چگالی فرم های بلوری مختلف CL-20

فرم بلوری	$\alpha$ (خشک)	$\beta$ (خشک)	$\gamma$	$\varepsilon$
چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	۱/۹۶۱	۱/۹۸۵	۱/۹۱۶	۲/۰۴۴

بنابراین ترتیب چگالی شکل های بلورین مختلف بصورت زیر است:

$$\varepsilon > \beta > \alpha > \gamma$$

و ترتیب پایداری حرارتی آنها نیز به صورت زیر است :

$$\varepsilon > \gamma > \alpha > \beta$$

همان طور که دیده می شود فرم  $\varepsilon$  چه از لحاظ پایداری حرارتی و چه از نظر چگالی بهترین فرم از پلی مورف های CL-20 می باشد. بنابراین برای کاربردهای نظامی باید دیگر شکل های بلورین به این فرم

تبدیل گردد.

کریستالیزاسیون CL-20 در حلال اسید نیتریک ۷۰٪، کریستالهای  $\alpha$ -همی‌هیدرات را با بهره ۸۵-۸۰ درصد تولید می‌کند.

### ۱-۳- خواص انفجاری CL-20

CL-20 با داشتن شش گروه N-NO<sub>2</sub> دارای دانسیته بالای ۲ می‌باشد. فشار انفجار و سرعت انفجار بالاتری از HMX دارد و پراورژی‌تر از آن می‌باشد. در حلالهای پروتیک مثل آب پایدار بوده و پایداری حرارتی خوبی دارد. در آب جوش و محلول اسید نیتریک قابل نوبلور کردن است. این ترکیب به دلیل پراورژی بودن، هنگام سوختن و تجزیه شدن انرژی زیادی آزاد می‌کند و گزینه مناسبی برای افزایش بهره عملکرد موشکها، راکتها، و مواد منفجره می‌باشد. استفاده از آن در سوختها و مواد منفجره ترکیبی (مثل PBXها)، افزایش ضربه ویژه<sup>۱</sup> سرعت سوختن و خواص انفجاری و بالستیکی را به همراه خواهد داشت.

CL-20 قویترین ماده منفجره شناخته شده است و بیشترین چگالی را در بین ترکیبات آلی (بجز الماس و فولرنها) دارد. بخاطر اکسیژن زیاد موجود در ساختارش در پیشرانها به عنوان اکسیدان پراورژی بکار می‌رود. بعضی از پارامترهای انفجاری این ترکیب در جدول ۱-۳ خلاصه شده اند.

جدول ۱-۳- خواص انفجاری CL-20

توازن اکسیژن	درصد نیتروژن	فشار انفجار (kbar)	سرعت انفجار (mm/ $\mu$ sec)	گرمای تشکیل (Cal/g)	نقطه ذوب (°C)	جرم مولکولی	فرمول مولکولی
-۱۱٪	۳۸/۳۶	۴۲۸	۹/۳۸	+۲۲۸	۲۶۰	۴۳۸/۲	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>

1. Specific Impulse

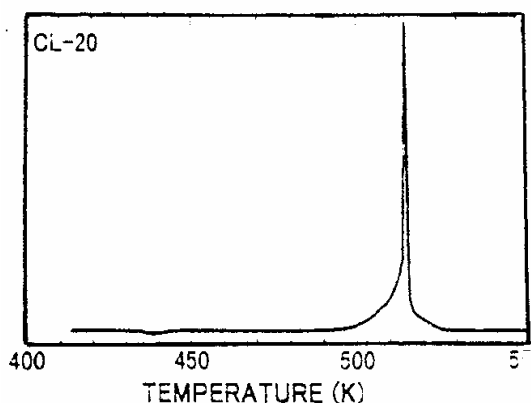
#### ۴-۱- حساسیت به ضربه و شوک

بدیهی است که حساسیت خصوصاً به ضربه تابع دانه‌بندی است. به این معنی که حساسیت مواد کروی پایین‌تر از بلورهای با لبه‌های تیز می‌باشد. دانسیته بالک مواد منفجره روی حساسیت به شوک آنها اثر داد و هر چه شکل بلورها گردتر باشد چگالی بالک آنها بالاتر خواهد بود.

حساسیت HNIW کمتر از HMX می‌باشد به طوری که استفاده از CL-20 در مهماتهای نظامی سبب افزایش عملکرد آنها می‌گردد [۲].

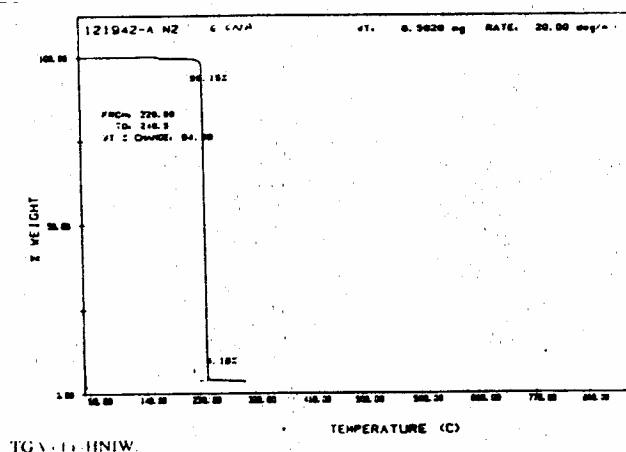
#### ۵-۱- پایداری حرارتی CL-20

پایداری حرارتی فرمهای مختلف بلوری CL-20 توسط DSC, TGA بررسی شده است که اطلاعات آن در نمودارهای زیرآمده است [۳ و ۴].



شکل ۳-۱- دیاگرام DSC ترکیب پرانرژی CL-20

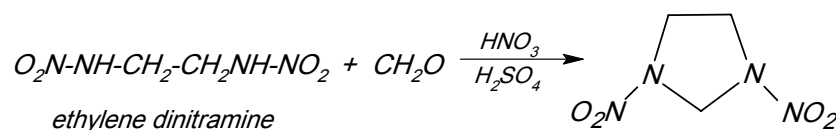
شکل ۴-۱- دیاگرام TGA ترکیب پرانرژی CL-20







سنتز ۱، ۳- دی نیترو - ۱، ۳- دی آزا سیکلو پنتان نیز مثالی از روش دوم است:

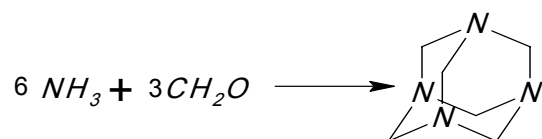


شکل ۷-۱- سنتز ۱، ۳- دی نیترو - ۱، ۳- دی آزا سیکلو پنتان با استفاده از روش دوم

روش دوم محدودیت های زیادی دارد، بنابراین برای ایجاد ساختارهای قفسی بیشتر از روش اول استفاده می شود.

### ۷-۱- روش های سنتز CL-20

روش تراکم آلدهیدها و آمین ها یک روش عمومی برای تهیه آمین های چند حلقه ای متراکم می باشد. تراکم آمونیاک و فرمالدهید برای سنتز هگزامین یک مثال ساده از این روش می باشد.



شکل ۸-۱- واکنش تراکمی آمونیاک و فرمالدهید

### ۷-۱-۱- روش نیلسن

CL-20 اولین بار در سال ۱۹۸۶ توسط آرنولد نیلسن در نیروی دریایی در چاینالیک<sup>۱</sup> کالیفرنیا ساخته شد. روش سنتز او در شکل ۹-۱ به صورت شماتیک آورده شده است.

1. china lake

در این روش، یکی از مراحل سنتز CL-20، نیتراسیون تترا استیل دی نیتروزو هگزا آزا ایزوورتزیتان<sup>۱</sup> می باشد. برای تهیه این ماده به  $N_2O_4$  و یا یک نمک نیتروزونیوم مانند نیتروزونیوم تترا فلئورید<sup>۲</sup> نیاز است. این نمک گروه های بنزیل را اکسید می کند و به نیتروزو تبدیل می نماید که در مرحله بعد توسط نیترونیوم تترا فلئورید به  $NO_2$  تبدیل می شوند.

$O_2NBF_4$  با بنزالدهید تولید شده واکنش داده، آن را اکسید و نیتره کرده و تولید ۳- نیترو بنزوئیک اسید می نماید که محصول جانبی فرایند می باشد.

$NOBF_4$  اضافی صاف شده و محلول واکنش توسط آب زیاد رقیق می گردد و با سرد کردن محلول، CL-20 به صورت پلی مورف  $\beta$  رسوب می کند (۹۷-۹۳٪).

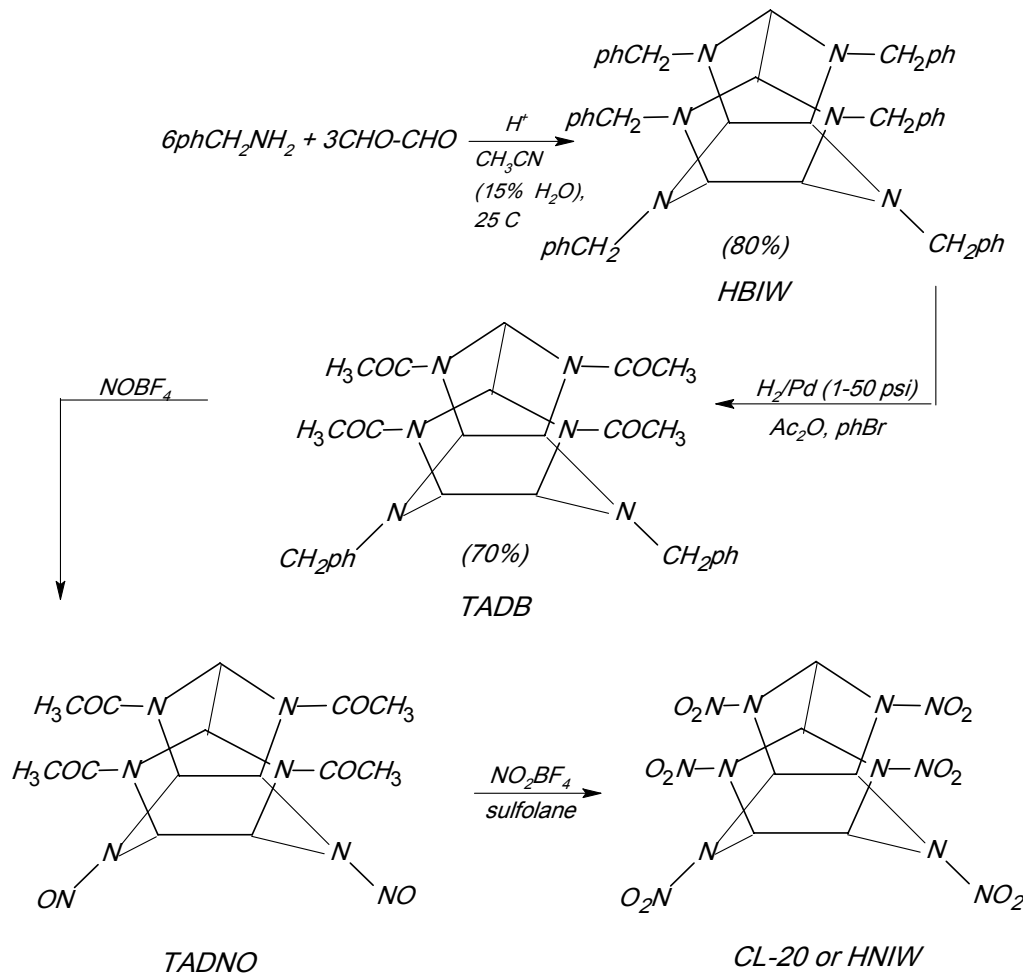
برای خالص سازی CL-20 به دست آمده می توان آن را در اتیل استات حل کرد و از ستون سیلیکاژل عبور داده و با افزایش کلروفرم آن را رسوب داد ( $\beta$ -CL-20). با تغییر حجم حلال و سرعت هم زدن می توان دانه بندی آن را تغییر داد. فرم  $\alpha$  و همی هیدرات CL-20 با کریستالیزاسیون در نیتریک اسید ۷۰٪ به دست می آید. CL-20 به دست آمده از محلول سولفولان با آب جوشانده می شود تا عاری از سولفولان شود. CL-20 حاوی سولفولان با زرد رنگ بوده و بین  $92^\circ C$  تا  $100^\circ C$  ذوب می شود [۵ و ۶].

در این روش، غلظت نیتریک اسید باید کاملاً کنترل شود. چرا که با مصرف TADB به هنگام نیتراسیون، شاهد کاهش غلظت اسید خواهیم بود. اگر غلظت نیتریک اسید به کمتر از ۷۰٪ برسد، حلقه IW در دمای بالا باز شده و آب به حلقه حمله میکند و در نتیجه این عمل، مشتق های اکسیژن دار بدست می آیند. از طرفی برای نیتراسیون باید از حداقل مقدار نیتریک اسید استفاده کنیم تا حجم اسید

---

1. TADN  
2.  $NOBF_4$

باقی مانده در پروسه که دیگر قابل استفاده نمی باشد به حداقل رسیده و همچنین محصولات جانبی کمتری تولید شود تا پروسه مقرون به صرفه تر باشد [۷].

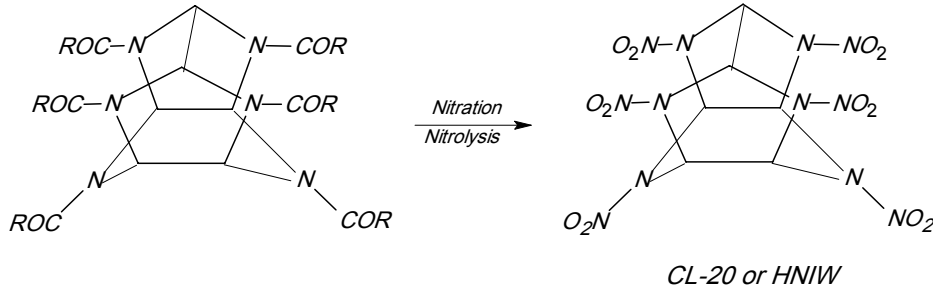


شکل ۱-۹- سنتر CL-20 به روش نیلسن

CL-20 سنتر شده با این روش خلوص بالایی دارد ولی چون یکی از مراحل این فرایند جداسازی و حمل و نقل نیتروز آمین و انجام نیتراسیون بعد از تهیه نیتروزو می باشد، روش خیلی اقتصادی نبوده و نیمه صنعتی کردن آن مشکل است [۸].

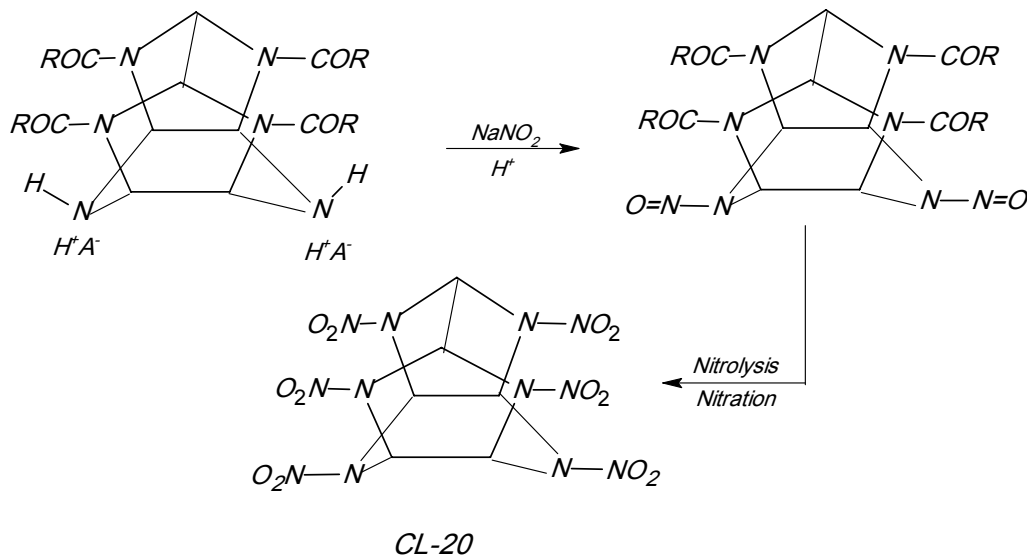
## ۱-۷-۲- سنتز CL-20 از طریق نیتراسیون هگزا آمید

یکی دیگر از روشهای سنتز CL-20، نیتراسیون مشتق هگزا آمید آن می باشد.



شکل ۱-۱۰-۱- سنتز CL-20 از طریق نیتراسیون مشتق هگزا آمید آن

همچنین می توان طبق شکل ۱-۱۱-۱- نمک دوتایی را به CL-20 تبدیل نمود [۹].



شکل ۱-۱۱-۱- سنتز CL-20 با استفاده از نمک دوتایی