

سنتر ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول و استفاده از آن به عنوان پایدار کننده در عایق های بر پایه سلولز استات

علی موسوی آذر^{۱*}، عباس زالی^۲، محمد حسین داداشی کلانی^۳

اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر
(* علی موسوی آذر: Ali1352_2000@yahoo.com)

چکیده

یکی از افزودنی های مهم مورد نیاز در فرمولاسیون عایق های بدون دود پیشرانه های دو پایه، عوامل پایدار کننده می باشند. این ترکیبات به منظور افزایش طول عمر و بهبود کارایی عایق های مذکور مورد استفاده قرار می گیرند. ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول به دلیل سازگاری بسیار خوب با مشتقات سلولزی و توانایی در ایجاد حالت های رزونانسی به عنوان پایدار کننده ضد اکسایشی قابل استفاده می باشد. در این مقاله روش سنتر ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول و مواد حد واسط سنتر آن، مورد بررسی قرار گرفته است. ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول از طریق مکانیسم ایپسو سنتر شده و از آن به عنوان یک عامل پایدار کننده مناسب، در فرآیند ساخت عایق های بر پایه سلولز استات، با هدف عایق کاری موتورهای راکت با پیشرانه جامد دو پایه استفاده شده است. این ترکیب در مقیاس آزمایشگاهی سنتر و کنترل کیفیت محصول نهایی انجام شده است.

واژه های کلیدی: ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول - سلولز استات - عایق کاری - پایدار کننده - عایق سوخت دو پایه

۱- مقدمه

احتراق پیشرانه موجب تولید گازهای بسیار داغی می شود که انرژی جنبشی این گازهای داغ، نیرو محرکه مورد نیاز راکت را تأمین می کند. در هنگام احتراق پیشرانه، در طی چند ثانیه، دمای بسیار بالایی در محفظه احتراق ایجاد می شود. لذا دمای دیواره محفظه احتراق موتور راکت، ممکن است آنقدر افزایش یابد که بخشی از فلز تشکیل دهنده پوسته محفظه احتراق، دستخوش تجزیه و یا تخریب حرارتی شود (برای مثال اکسیده شود). در این شرایط با تغییر ماهیت شیمیایی بخشی از فلز تشکیل دهنده پوسته، تغییرات نظم ساختاری و استحکام مکانیکی سازه پوسته، اجتناب ناپذیر می باشد. با توجه به موارد ذکر شده احتمال ایجاد نقص در فرآیند کاری موتور و ناتوانی پوسته در برابر فشار درونی محفظه احتراق رشد یافته و در پی آن احتمال انفجار موتور موشک افزایش می یابد.

بنابراین در زمان عملکرد موتور، باید جداره محفظه احتراق، در برابر حرارت شدید ناشی از احتراق، محافظت شود. برای این منظور، عایق های حرارتی در تماس با گازهای گرم (۲۰۰۰-۴۰۰۰k) قرار می گیرند و با مکانیسم پیچیده تجزیه اندوترمیکی، از سطوح زیرین خود محافظت می کنند. از آنجایی که عایق های حرارتی، دارای رسانایی حرارتی پایینی هستند،

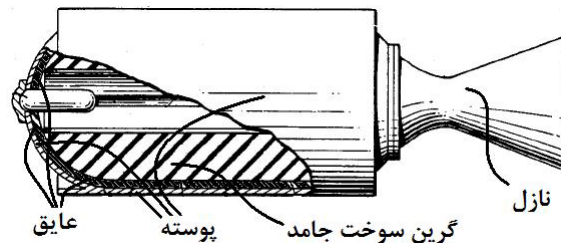
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد پیشرانه (سوخت جامد)، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پردیس شاهین شهر اصفهان، مجتمع علوم کاربردی

۲- محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پردیس شاهین شهر اصفهان، مجتمع علوم کاربردی

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد پیشرانه (سوخت جامد)، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پردیس شاهین شهر اصفهان، مجتمع علوم کاربردی

این امر (رسانایی حرارتی کم) در کنار مدت زمان کوتاه اشتعال در داخل محفظه، موجب کاهش بیش از پیش انتقال حرارت رسانشی (هدایتی) به بخش‌های محافظت شده، می‌شود. [۱،۲،۳]

نمایی از قرار گرفتن عایق در بین پوسته و گرین سوخت جامد در شکل (۱) آمده است. [۱]



شکل ۱- نمایی از قرار گرفتن عایق در بین گرین سوخت جامد و پوسته موتور راکت

همان طور که قبلاً ذکر شد، عایقکاری محفظه احتراق موتورهای موشک، با اهداف ایجاد سیر حرارتی، کنترل سطح سوزش سوخت و تراست تولیدی و جلوگیری از نفوذ و یا مهاجرت اجزاء فرار موجود در سوخت، انجام می‌شود. [۱،۳]

۲- عایق

عایق‌ها معمولاً از نوعی پرکننده و همبند کننده^۱ تشکیل شده‌اند. البته تحت شرایط مختلف، از افزودنی‌هایی به عنوان پایدار کننده، نرم کننده^۲ و یا کاتالیزور (با اهداف بهبود خواص و تسریع فرآیند پذیری)، نیز استفاده می‌شود. غالباً الاستومرها و ترموپلاستیک‌های ترموپلاست مانند سلولز استات، اتیل استات و پلی استرها، به عنوان همبند کننده عایق، در عایقکاری پیش‌رانه‌های جامد دو پایه مورد استفاده قرار می‌گیرند. [۱،۳]

جهت جلوگیری از فرسودگی عایق در شرایط محیطی و انبارداری مختلف، در فرمولاسیون عایق از پایدار کننده‌های شیمیایی استفاده می‌شود. از جمله، ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول به دلیل سازگاری بسیار خوب با مشتقات سلولزی و نیز توانایی در ایجاد حالت‌های رزونانسی، به عنوان پایدار کننده ضد اکسایشی قابل استفاده می‌باشد. با توجه به نوع عملکرد و کاربرد راکت سوخت جامد، عایق باید دارای خواص و ویژگی‌های مطلوبی باشد. در مرجع [۱] عمده این خواص مورد بحث قرار گرفته است.

۲-۱- پایدار کننده

همان طور که در بالا به آن اشاره شد، معمولاً جهت جلوگیری از فرسودگی عایق در شرایط محیطی و انبارداری مختلف، در فرمولاسیون عایق از پایدار کننده‌های شیمیایی استفاده می‌شود. عدم استفاده از پایدار کننده‌ها خطر تسریع اکسیداسیون عایق را به دنبال خواهد داشت. در واقع فرسودگی موجب تخریب شبکه ساختاری و در نتیجه باعث تغییر خواص مکانیکی و حرارتی عایق می‌شود.

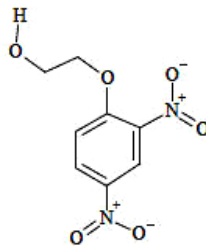
غالباً از مشتقات فنول به عنوان پایدار کننده‌های ضد اکسایشی استفاده می‌شود. این امر به سبب توانایی فنول در ایجاد حالت‌های رزونانسی متفاوتی است که با کمک آنها می‌تواند بارهای مثبت، منفی و به طور ویژه رادیکال آزاد را پایدار کند. [۸]

البته پایدار کننده‌های دی نیترو به علل زیر اهمیت فوق العاده‌ای دارند: [۱]

- پایدار کننده‌های دی نیترو سازگاری بسیار خوبی با مشتقات سلولزی دارند.

1- Binder
2- Plasticizer

- وجود گروه‌های NO₂ باعث افزایش بالانس اکسیژنی فرمولاسیون عایق شده و در نتیجه موجب بهسوزی و کاهش دود عایق می‌شود.
 - گروه NO₂ الکترون‌گاتیو بوده و تمایل به جذب الکترون دارد که این ویژگی موجب پایداری فرمولاسیون عایق می‌شود.
 - وجود NO₂ در فرمولاسیون عایق مانع از مهاجرت گونه‌های نیتروگلیسرین موجود در سوخت به سمت عایق می‌شود.
- بنابراین ترکیبی مانند ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول که دارای گروه‌های فنولی و دی نیترو به صورت یکجا در یک ساختار شیمیایی هستند از اهمیت بسیار بالایی برخوردار بوده، و دستیابی به دانش فنی سنتز این نوع پایدارکننده‌ها بسیار ارزنده و مفید می‌باشد. ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی و شیمیایی ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول به ترتیب در شکل (۲) و جدول (۱) آمده است.



شکل ۲- ساختار ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول

جدول ۱- خواص فیزیکی و شیمیایی ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول [۴]

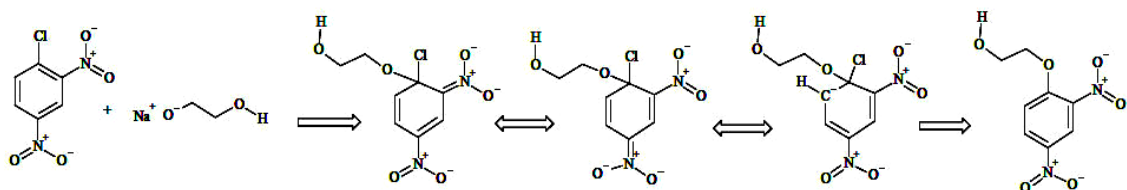
نام های متداول	۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول
حلالیت در ۲۰ °C	۰/۰۷ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر آب
شکل ظاهری	جامد
رنگ	زرد مایل به کرم
نقطه ذوب	۱۱۰ °C

۳- بخش تجربی

۳-۱- سنتزهای آزمایشگاهی

برای سنتز ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول آزمایش‌های مختلفی انجام شده و در نهایت با بهینه سازی روش سنتز، این ترکیب در مقیاس آزمایشگاهی سنتز شد.

سنتز ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول با مکانیسم ایپسو به صورت شماتیک در شکل (۳) آمده است. [۸]

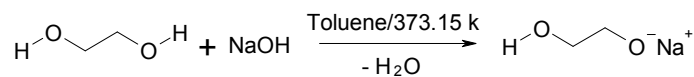


شکل ۳- مکانیسم سنتز ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول

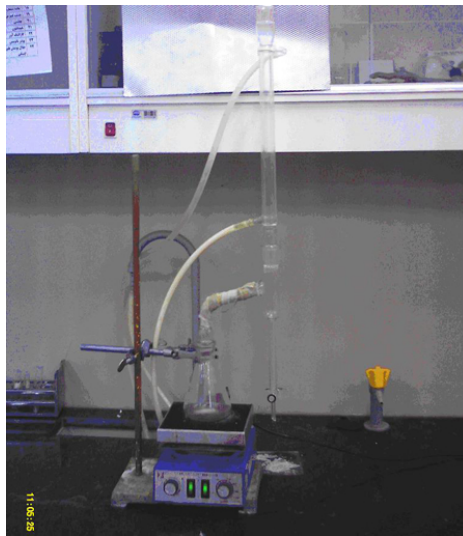
همانگونه که در شکل (۳) دیده می‌شود برای سنتز ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول از منو سدیم اتیلن گلیکولات و ۴و۲-دی نیترو کلرو بنزن استفاده می‌شود. ۴و۲-دی نیترو کلرو بنزن به صورت محصول شرکت مرک آلمان در دسترس است. منو سدیم اتیلن گلیکولات به صورت آزمایشگاهی در محل آزمایشگاه با استفاده از اتیلن گلیکول و هیدروکسید سدیم سنتز می‌شود. لذا در مراحل جداگانه‌ای، روش سنتز آزمایشگاهی منو سدیم اتیلن گلیکولات و سپس روش سنتز آزمایشگاهی ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول و در نهایت چگونگی فرآیند خالص سازی محصول نهایی ذکر شده است. آنالیز نمونه توسط دستگاه IR، NMR و HPLC انجام شده است.

۳-۱-۱- سنتز آزمایشگاهی منو سدیم اتیلن گلیکولات

۳۰۰ میلی لیتر تولوئن و ۶۰۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول تحت گاز نیتروژن وارد ظرف واکنش می‌شود. سپس ۳۵/۲ گرم (معادل ۰/۸۸ مول) سدیم هیدروکسید به صورت یکجا به آن اضافه می‌گردد. مخلوط حاصل تا دمای جوش گرم می‌شود. در این حالت آب بوجود آمده در سیستم دین استارک^۱ متصل به کندانسور از محلول خارج می‌شود. پس از کامل شدن مرحله حذف آب، تولوئن موجود در نمونه با تقطیر از محلول خارج شده و در نهایت ۵۸۶ گرم محلول ۱۲/۶٪ از منو سدیم اتیلن گلیکولات در اتیلن گلیکول با مقدار جزئی آب، بدست می‌آید. (شکل (۵،۴))



شکل ۴- روش سنتز آزمایشگاهی منو سدیم اتیلن گلیکولات



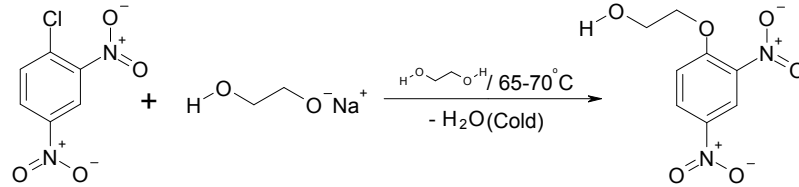
شکل ۵- سیستم دین استارک متصل به کندانسور جهت سنتز منو سدیم اتیلن گلیکولات

۳-۱-۲- سنتز آزمایشگاهی ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول

در یک بالن سه دهانه مجهز به کندانسور و دماسنج، مقدار ۱۶۲ گرم ۴و۲-دی نیترو کلرو بنزن در ۴۰۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول با گرم کردن تا دمای ۶۵-۷۰ درجه سانتیگراد حل می‌شود. به ظرف واکنش مقدار ۵۸۶ گرم محلول منو سدیم اتیلن گلیکولات در اتیلن گلیکول، به آرامی و در طی مدت زمانی ۲-۳ ساعت افزوده می‌گردد. مخلوط حاصل برای مدت یک ساعت

1- Dean-Stark

دیگر در این شرایط نگهداری شده و بعد از آن مقدار ۶۰۰ میلی لیتر آب سرد به محتویات بالن افزوده و در نهایت رسوبات تولید شده صاف و با آب سرد شستشو داده می شود. راندمان کلی فرآیند ۷۵-۸۰٪ می باشد. (شکل (۶،۷))



شکل ۶- روش سنتز آزمایشگاهی ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول



شکل ۷- شمای تجهیزات مورد نیاز جهت سنتز آزمایشگاهی ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول

۳-۱-۳- خالص سازی محصول نهایی

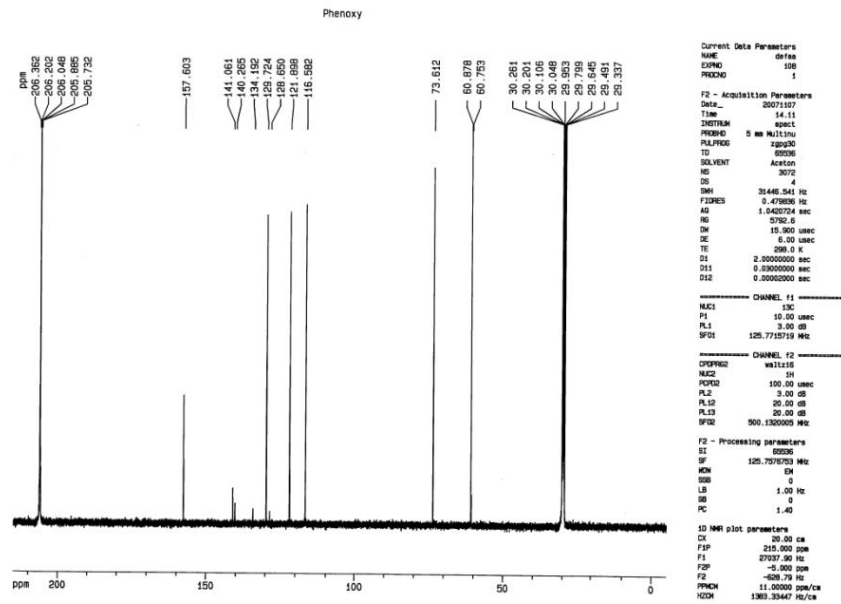
خالص سازی محصول بدست آمده به روش تبلور مجدد از محلول ۲۰-۱۰٪ استیک اسید انجام می شود. در شکل (۸)، نمونه خالص سازی شده ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول نشان داده شده است.



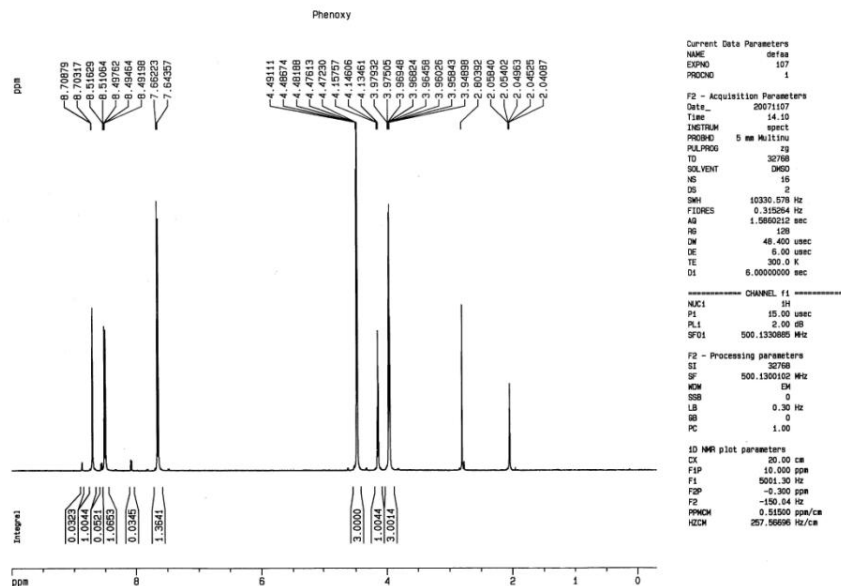
شکل ۸- ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول خالص سازی شده

۳-۱-۴- نتایج آنالیز محصول سنتز شده ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول

۳-۱-۴-۱- طیف های IR, $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول
طیف های $^{13}\text{C-NMR}$ و $^1\text{H-NMR}$ بدست آمده از ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول، به ترتیب در شکل های (۹و ۱۰) آورده شده است. تفسیر این طیف ها با نتایج طیف استاندارد این ترکیب مطابقت دارد.



شکل ۹- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول



شکل ۱۰- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول

طیف IR ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول هم نشان دهنده باند کششی O-H در 3200 cm^{-1} ، باند کششی C-H آروماتیک در 3100 cm^{-1} ، باند کششی C-H آلیفاتیک از 2850 cm^{-1} - 2750 cm^{-1} و باند کششی NO_2 در 1600 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} می باشد. این نتایج با نتایج طیف استاندارد این ترکیب مطابقت دارد.

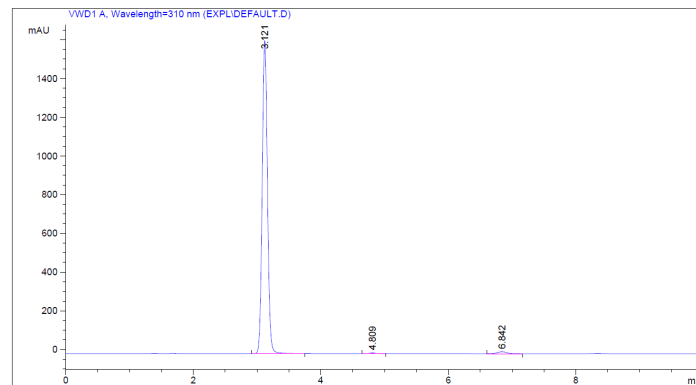
۳-۴-۱-۲- تعیین درصد خلوص

برای تعیین درصد خلوص ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول از دستگاه HPLC با حلال ۵۰:۵۰ متانول : آب استفاده شد. با توجه به طیف بدست آمده (شکل (۱۱))، مقدار درصد خلوص ترکیب سنتز شده ۹۹/۶٪ می باشد.

```

=====
Acq. Operator   : ali
Acq. Instrument : Instrument 1          Location : Vial 1
Injection Date  : 2007/10/04 02:23:11
Method          : D:\CHEM33\1\METHODS\TEST_LC.M
Last changed   : 2007/10/04 02:16:02 By ali
                (modified after loading)
Sample Info    : pnoxy-r-1ul,50/50 h20/meoh 1ml/min
=====

```



```

=====
Area Percent Report
=====
Sorted By      : Signal
Multiplier    : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=310 nm

Peak RetTime Type Width Area Height Area
# [min] [min] [min] mAU *s [mAU] %
-----|-----|-----|-----|-----|-----|
1 3.121 BB 0.0884 9226.02441 1617.67590 98.6524
2 4.809 BB 0.1134 27.90226 3.79651 0.2984
3 6.842 BB 0.1554 98.12827 9.73894 1.0493
Totals : 9352.05495 1631.21135
=====

```

شکل ۱۱- طیف HPLC ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول با استفاده از حلال ۵۰:۵۰ متانول : آب

۳-۲- کاربرد ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول به عنوان پایدار کننده در عایق های بر پایه سلولز استات در حالت کلی فرمولاسیون عایق های بر پایه سلولز استات می تواند مطابق جدول (۲) باشد:

جدول ۲- فرمولاسیون عایق های بر پایه سلولز استات

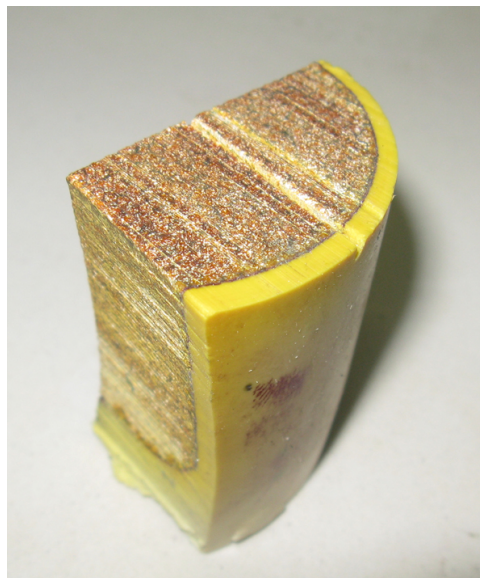
اجزاء	درصد وزنی
سلولز استات	۳۰-۴۰٪
نرم کننده	۲۰-۴۰٪
پرکننده	۳۰-۵۰٪
پایدار کننده	۱-۲٪

همانطور که قبلاً بیان شد، از ۲- (۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول، می توان به عنوان پایدارکننده های این نوع عایق ها بهره جست. برای ساخت عایق های بر پایه سلولز استات می توان از روش تزریق پلاستیکی استفاده کرد. در این روش ابتدا مواد تشکیل دهنده بصورت جداگانه باهم مخلوط شده و توسط اکسترودر به صورت گرانول^۱ درآورده می شوند. سپس گرانول های حاصل توسط دستگاه تزریق پلاستیک، به شکل عایق مورد نظر در می آید.

با استفاده از روش مذکور نمونه عایق مورد نظر ساخته شده و بر روی سوخت دوپایه کم دود موجود در آزمایشگاه با موفقیت بکار برده شد (شکل (۱۲)). خواص فیزیکی و مکانیکی مربوط به نمونه عایق ساخته شده در جدول (۳) آمده است.

جدول ۳- مشخصات فیزیکی و مکانیکی نمونه عایق ساخته شده

۶	استحکام کششی (MPa)
۳۲/۵	درصد ازدیاد طول (/.)
۵۰	Shore D
۱۹۰/۲۵	مدول کششی (MPa)
۴۰/۴	(g/10min) MFI
۱/۴	دانسیته (g/cm ³)



شکل ۱۲- نمای برشی سوخت دوپایه کم دود و عایق بکار رفته بر روی آن

۵- نتیجه گیری

مشخصات فیزیکی، ظاهری و طیف های گرفته شده (IR, ¹H-NMR و ¹³C-NMR) از محصول بدست آمده تایید می کنند که محصول بدست آمده ماده ۲- (۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول می باشد. برای تعیین درصد خلوص ترکیب ۲- (۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول از HPLC استفاده شد که مقدار آن ۹۹/۶ می باشد. پایدارکننده ۲- (۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول به سبب وجود گروه های نیترو، سازگاری بسیار خوبی با مشتقات سلولزی دارد.

استفاده از پایدارکننده ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول به سبب وجود گروه‌های نیترو، باعث افزایش بالانس اکسیژنی فرمولاسیون عایق شده، در نتیجه بهسوزی و کاهش دود عایق را به دنبال دارد.

نتیجه نهایی اینکه ترکیب ۲-(۴و۲-دی نیترو فنوکسی) اتانول، از اهمیت بسیار بالایی برخوردار بوده و به عنوان یک پایدارکننده بسیار مناسب در فرمولاسیون عایق‌های بر پایه سلولز استات با هدف عایقکاری پیش‌رانه‌های دو پایه قابل استفاده می‌باشد. لذا دستیابی به دانش فنی سنتز و تولید این پایدارکننده در داخل کشور، امکان تولید عایق‌های ذکر شده را فراهم ساخته و از طرفی موجب قطع وابستگی به کشورهای بیگانه می‌شود.

مراجع

- 1- Alian Davenas, "Solid Rocket Propulsion Technology", 1996
 - 2- Naminosuke Kubota, "Propellants and Explosives Thermochemical Aspects of Combustion", Second Completely Revised and Extended Edition, 2007.
 - 3- George P. Suttan & Oscar Biblarz, "Rocket Propulsion Elements", Seventh Edition, 2001.
 - 4- http://www.apolloscientific.co.uk/downloads/msds/OR7734_msds.pdf
 - 5- Talaleav A.P., RU Patent 2,179,989., 2002
 - 6- Kustenko G.V., RU Patent 2,209,135., 2003
- ۷- جان اس دیک، ترجمه محمد حسن امیر خیزی، آمیزه کاری در صنایع پلیمری.
- ۸- جان مک موری، شیمی آلی (۲)، ترجمه دکتر عیسی یآوری، انتشارات نورپردازان، چاپ دوم، ویرایش پنجم، ۱۳۸۴.