

## سنتز کوپلیمر تری بلاک پلی کاپرولاکتون-پلی گلیسیدیل نیترات-پلی کاپرولاکتون به عنوان پلی ال در بایندر پیشرانه

یداله بیات<sup>۱\*</sup>، اکرم سادات رزاقی مقدم<sup>۲</sup>، مصطفی قربانی<sup>۳</sup>، علیرضا قدیری<sup>۴</sup>، مهوش مصاحبی محمدی<sup>۵</sup>، حسین دهقانی<sup>۶</sup>

۱- دانشیار، ۲- کارشناس ارشد، ۳ و ۵- دانشجوی دکتری و ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۳/۱۱/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۴/۲/۶)

### چکیده

ساختار پلی کاپرولاکتون به دلیل دارا بودن گروه‌های قطبی، توانایی بیشتری در پذیرش نرم‌کننده‌های نیترات استر دارد و از این نظر بایندر بسیار مطلوبی است. پلی گلیسیدیل نیترات نیز به علت دارا بودن گروه  $ONO_2$  پلیمری پراثری بوده ولی خواص مکانیکی مطلوبی ندارد. با سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL می‌توان از خواص مکانیکی مطلوب پلی کاپرولاکتون و خواص پراثری پلی گلیسیدیل نیترات در کنار هم بهره برد. در این پژوهش برای اولین بار کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL سنتز شد. در مسیر سنتز ابتدا گلیسیدیل نیترات با استفاده از اپی‌کلروهیدرین با راندمان ۶۰٪ سنتز شد. سپس با استفاده از گلیسیدیل نیترات سنتز شده پلی گلیسیدیل نیترات با راندمان ۷۰٪ سنتز شد. کوپلیمر تری بلاک پراثری جدید با استفاده از پلی گلیسیدیل نیترات (PGN) به عنوان ماکرو آغازگر و روش پلیمری شدن کاتیونی حلقه گشا با استفاده از مونومر کاپرولاکتون در حضور دی بوتیل تین دی لورات به عنوان کاتالیزگر سنتز شد. رفتار حرارتی پلیمر با روش DSC بررسی شد و  $T_g$  مربوط به کوپلیمر  $45/2^\circ C$  - اندازه‌گیری شده که نشانگر  $T_g$  مناسب برای بایندر است. تشکیل کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL با استفاده از  $^{13}CNMR$ , IR,  $^1HNMR$  تأیید شد. روش سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بهینه‌سازی شد. دمای  $115^\circ C$  و زمان ۱۹ ساعت و مقدار کاتالیزگر یک درصد نسبت به ۱ گرم آغازگر با استفاده از حلال تولوئن و افزایش تدریجی مونومر به عنوان روش سنتز بهینه در نظر گرفته شد. راندمان به دست آمده در این شرایط ۸۱٪ بود.

واژه‌های کلیدی: بایندر، کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL، پلی گلیسیدیل نیترات، پلی کاپرولاکتون، پیشرانه مرکب.

## Synthesis of Tri-Block Polycaprolactone-Poly Glycidyl Nitrate Polycaprolactone as Polyol Propellant Binder

Y. Bayat\*, A. Razaghi Moghaddam, M. Ghorbani, A. Ghadiri, M. Mossahebi Mohammadi, H. Dehghani

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 2/8/2015, Accepted: 4/26/2015)

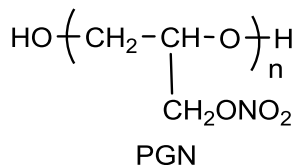
### Abstract

Polycaprolactones due to the polar groups in their structures are able to be mixed with other nitrate esters and thus are presented as suitable binders. In the other hand, polyglycidyl nitrate with  $ONO_2$  groups is a high energetic polymer; however, it has not suitable mechanical properties. Consequently, it is possible to use the favorable mechanical properties of polycaprolactone and energetic properties of polyglycidyl nitrate by the synthesis of the PCL-PGN-PCL three-block copolymer. In this research, the PCL-PGN-PCL three-block copolymer was synthesized for the first time. Firstly, polyglycidyl nitrate as a monomer was synthesized using epichlorohydrin (60% total yield of the reaction). Then, polyglycidyl nitrate was synthesized by using this monomer (70% yield). Finally, the new PCL-PGN-PCL three-block copolymer was synthesized by ring opening polymerization of caprolactone as monomer and polyglycidyl nitrate (PGN) as a macro initiator in the presence of dibutyl tin laurate as catalyst. The differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA) were performed to investigate the thermal characteristics of this copolymer ( $T_g -45.2^\circ C$ ). In addition, there was one pick in the GPC chromatogram that proved the formation of PCL-PGN-PCL three-block copolymer. The PCL-PGN-PCL three-block copolymer was characterized by  $^1HNMR$ ,  $^{13}CNMR$  and IR spectroscopy methods. In the last part, the synthesis process of the PCL-PGN-PCL three-block copolymer was optimized. The reaction conditions were optimized at  $115^\circ C$  for 19 hours using 1mol% of catalyst. Toluene was chosen as a solvent and the monomer was added gradually into the reaction media. The yield was 81%. Also, the molar ratio of monomer to initiator as 5:1 showed the best molecular dispersity.

**Keywords:** PCL-PGN-PCL Three-Block Copolymer, Poly Glycidyl Nitrate, Poly Caprolactone, Composite Propellant.

## ۱- مقدمه

دی ایزوسیانات شبکه‌ای شده، به صورت ماده‌ای لاستیکی در نقش بایندر و نظایر آن استفاده شود، همچنین می‌تواند به عنوان نرم‌کننده در ترکیبات پزانرژی به کار رود [۴]. ساختار پلی گلیسیدیل نیترات در شکل (۱) آمده است [۵].



شکل ۱- ساختار پلی گلیسیدیل نیترات [۵].

پلی گلیسیدیل نیترات دارای خواص مطلوبی است که باعث شده به عنوان بایندر پزانرژی در سوخت به کار گرفته شود. از جمله خواص پلی گلیسیدیل نیترات می‌توان به آنتالپی انفجار بالا و پایداری مناسب اشاره کرد. برخی از خواص پلی گلیسیدیل نیترات در جدول (۱) آورده شده است [۵].

جدول ۱- خواص پلی گلیسیدیل نیترات [۵].

مقدار	کمیت
زرد روشن	رنگ
۱/۴۶	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )
-۳۵	دمای تبدیل شیشه‌ای ( $^{\circ}\text{C}$ )
-۶۸	گرمای تشکیل ( $\text{cal/g}$ )
۲	عاملیت
۳۷	عدد هیدروکسیل ( $\text{mg KOH/g}$ )
-۶۰/۵	تعادل اکسیژن (%)
۲۶۶۱	آنتالپی انفجار ( $\text{kJ/mol}$ )
۲۱۰	دمای تخریب ( $^{\circ}\text{C}$ )
۵/۹	درصد کاهش وزن در دمای $۱۳۰^{\circ}\text{C}$
۱۶۳	گرانروی در $۳۰^{\circ}\text{C}$ (P)

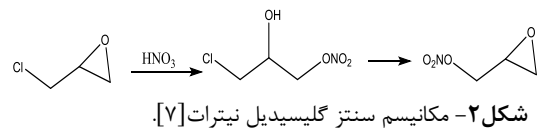
از جمله کاربردهای پلی گلیسیدیل نیترات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: به عنوان بایندر و نرم‌کننده در پیشرانه، مواد منفجره پلیمری، پیروتکنیک، به عنوان سوخت در ژنراتور گازی [۶]. مونومر گلیسیدیل نیترات به صورت تجاری در دسترس نیست بنابراین گام اول سنتز این مونومر است. سنتز گلیسیدیل نیترات شامل یک روش دومرحله‌ای بوده که در مرحله اول حلقه اپوکسیدی اپی کلروهیدرین با عامل نیتراسته کننده باز شده، سپس حلقه توسط محیط شدیداً بازی بسته می‌شود [۷]. شکل (۲) مکانیسم سنتز گلیسیدیل نیترات از اپی کلروهیدرین را نشان می‌دهد.

بایندر یکی از اجزای پیشرانه و پلیمری است که برای نگهداشتن اجزای فرمولاسیون به کار می‌رود. پلیمرها معمولاً برای ایجاد مقاومت مکانیکی در مواد پزانرژی و افزایش مقاومت آن‌ها به ضربه، اصطکاک و گرما با ایجاد ماتریس محافظ در اطراف بلورها استفاده می‌شوند [۱]. بایندها به دو دسته پزانرژی و خنثی تقسیم می‌شود. پلیمرهایی که در ساختارشان هیچ گروه پزانرژی قرار ندارد بایندر خنثی به شمار می‌آیند. مثال: پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB)، سلولز استیل بوتیرات (CAB) و پلی کاپرولاکتون (PCL) به عنوان جدیدترین بایندهای خنثی در پیشرانه‌ها به کار می‌روند. این نوع بایندها عموماً گرانروی پایینی دارند که به آن‌ها اجازه بارگیری بیشتر جامدات را می‌دهد. خواص مکانیکی خوب از مزایای بایندهای خنثی محسوب می‌شود. اما فرمولاسیون پیشرانه حاوی این نوع بایندر به علت خنثی بودن بایندر، عملکرد پایین دارد. بایندر پزانرژی پلیمری است که در ساختار خود دارای گروه‌های عاملی پزانرژی مانند: آزید ( $\text{N}_3$ )، نیترامین ( $\text{NNO}_2$ )، نیترو ( $\text{NO}_2$ )، نیترات ( $\text{ONO}_2$ )، فلورو دی نیترو ( $\text{CF}(\text{NO}_2)_2$ )، دی فلورو آمینو ( $\text{NF}_2$ ) باشد. پلی گلیسیدیل نیترات (PGN)، گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP)، پلی‌اکستان ها و پلی فسفازین ها (poly(NIMMO) ، poly(AMMO) ، poly(BAMO) و NHTPB نمونه‌هایی از بایندهای پزانرژی هستند. بایندهای خنثی نسبت به بایندهای پزانرژی خواص مکانیکی مطلوب تری دارند. بایندهای پزانرژی میزان انرژی ذاتی بالایی دارند. کاهش مهاجرت نرم‌کننده پزانرژی در حضور بایندر پزانرژی (زیرا هم بایندر پزانرژی و هم نرم‌کننده قطبی هستند) نیز از مزایای آن محسوب می‌شود [۲].

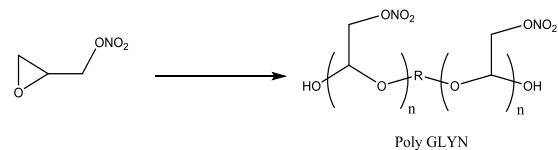
توسعه فناوری پیشرانه‌های پزانرژی در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته و یکی از راهکارهای طراحی پیشرانه‌های پزانرژی جایگزینی یک بایندر پزانرژی بجای بایندر خنثی است. از طرفی بایندهای خنثی دارای خواص مکانیکی مطلوب‌تر نسبت به بایندهای پزانرژی هستند بنابراین جایگزینی کوپلیمری از بایندر خنثی و پزانرژی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. زیرا در این صورت می‌توان از خواص مطلوب هر دو نوع بایندر بهره برد. در این مقاله پلی گلیسیدیل نیترات به عنوان بایندر پزانرژی، پلی کاپرولاکتون به عنوان بایندر خنثی مورد بررسی قرار می‌گیرد. پلی گلیسیدیل نیترات یا پلی گلاپن (PGN) پلی اتری پزانرژی است. این پلیمر که مهم‌ترین عضو از گروه پلیمرهای اکسیران است به علت حضور عامل نیتراتو ( $\text{ONO}_2$ ) دارای خواص پزانرژی بوده و اولین بار در سال ۱۹۵۰ توسط تین و همکارانش [۳] مورد مطالعه قرار گرفت. پلی گلیسیدیل نیترات به علت چگالی بالا، محتوای اکسیژن بالا و انرژی تشکیل مناسب، به عنوان بایندر پزانرژی به کار می‌رود. این پلیمر مایع و به رنگ زرد شفاف است. پلی گلیسیدیل نیترات معمولاً به صورت پیش پلیمر مایع دو سر عامل دار سنتز می‌شود، که می‌تواند با

پلی کاپرولاکتون برای کاربردهای درمانی از قبیل بخیه‌های جراحی، وسایل نصب (ثبت) داخلی شکستگی استخوان و سیستم‌های داروسازی و داربست‌های) الیاف مهندسی، مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین پلی کاپرولاکتون در زمینه‌های مختلفی از جمله سازه پلیمری در بافت موجود زنده، سیستم‌های انتقال دارو، میکروالکترونیک چسب‌ها، در پیشراجه‌ها کاربرد دارد. این پلیمر برای بهبود خواص مکانیکی و ویژگی‌های سازش پذیری قابلیت کوپلیمریزه شدن را دارد. در تهیه کامپوزیت‌ها [۱۰] و نانو کامپوزیت‌ها کاربرد دارد [۱۱، ۱۲]. در پیشراجه به عنوان بایندر مناسب استفاده می‌شود. در دندان پزشکی به عنوان مواد قالب‌گیری دندان استفاده می‌شود [۹]. علت انتخاب پلی کاپرولاکتون در پیشراجه دو پایه به عنوان بایندر به علت دارا بودن خواص مکانیکی و بارگیری خوب و دمای انتقال شیشه‌ای مناسب و فرایند پذیری مطلوب است. ولی پلی کاپرولاکتون نیز معایبی از جمله خنثی بودن را دارد. سنتز کوپلیمر تری بلاک پلی کاپرولاکتون- پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) با جرم مولکولی بالا نیز گزارش شده است [۹]. برای سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PB-PCL از روش پلیمری شدن حلقه گشا استفاده شده است.

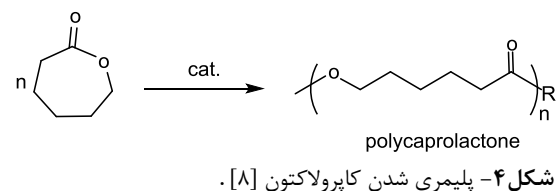
همچنین مونومر کاپرولاکتون در حضور پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) با استفاده از کاتالیزگر اکتانوات قلع سنتز شده است. حلال واکنش تولوئن بوده و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شده است. در نهایت محصول کوپلیمر تری بلاک با راندمان ۹۸٪ به دست آمده است که شناسایی آن توسط FTIR، HNMR انجام شده و با استفاده از طیف HNMR<sup>1</sup> جرم مولکولی کوپلیمر ۱۴۶۰۰ حاصل شده است و در نهایت به خواص مطلوب مورد نیاز برای سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PB-PCL دست پیدا کردند [۱۳]. سنتز کوپلیمر تری بلاک پلی کاپرولاکتون- پلی اتیلن گلیکول- پلی کاپرولاکتون نیز گزارش شده است. برای سنتز کوپلیمر تری بلاک پلی کاپرولاکتون- پلی اتیلن گلیکول- پلی کاپرولاکتون از روش پلیمری شدن حلقه گشا استفاده شده است همچنین مونومر کاپرولاکتون در حضور پلی اتیلن گلیکول سنتز شده است. حلال واکنش زایلن بوده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شده است. در نهایت محصول کوپلیمر تری بلاک با راندمان مطلوب به دست آمده است که شناسایی آن توسط FTIR، HNMR<sup>1</sup>، CNMR<sup>13</sup> انجام شده است و به خواص و اندازه مطلوب میسل کوپلیمر تری بلاک PCL-PEG-PCL دست پیدا کردند [۱۴]. پیشراجه‌های مرکب کاربرد وسیعی در موشک‌های پیشرفته و



سنتز پلی گلیسیدیل نیترات به روش پلیمری کاتیونی حلقه گشا انجام می‌شود. روش پلیمری کاتیونی حلقه گشا در مواردی که مونومر حلقوی تحت فشار قرار دارد، انجام می‌شود. این روش پلیمر شدن در مورد پلی اتر، پلی استر، پلی آمید و در حضور الکل به عنوان آغازگر و اسید به عنوان فعال کننده به کار می‌رود. فرایند پلیمری شدن گلیسیدیل نیترات در شکل (۳) نشان داده شده است [۵].



پلی کاپرولاکتون یک پلیمر پلی استری آلیفاتیک تشکیل شده از واحد تکرارشونده هگزانوات است که توسط روش‌های متعددی سنتز می‌شوند. این پلیمر نیمه بلوری است. ساختار پلی کاپرولاکتون در شکل (۴) ارائه شده است [۸].



در میان پلی استرهای مطالعه شده پلی کاپرولاکتون و کوپلیمرهایش دسته‌ی مفیدی از پلی استرهای زیست تخریب پذیر هستند. در میان این گروه از پلیمرهای زیست تخریب پذیر، پلی کاپرولاکتون به دلیل دارا بودن ویژگی‌های حرارتی بی نظیر و نفوذپذیری به داروها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. ویژگی‌های حرارتی، فیزیکی و مکانیکی پلی کاپرولاکتون وابسته به جرم مولکولی و درجه بلور شدن آن است. برخی از خواص این پلیمر در جدول (۲) آورده شده است [۹].

جدول ۲- ویژگی‌های پلی کاپرولاکتون [۹].

خواص	محدوده
وزن مولکولی	۵۳۰-۶۳۰۰۰
چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)	۱/۰۷۱-۱/۲۰۰
دمای انتقال شیشه‌ای (درجه سلسیوس)	(-۶۵)-(-۶۰)
دمای ذوب (درجه سلسیوس)	۵۶-۶۵
دمای تجزیه شدن (درجه سلسیوس)	۳۵۰
یانگ مدولوس (گیگا پاسکال)	۰/۲۱-۰/۴۴
ازدیاد طول در شکست (%)	۲۰-۱۰۰۰

مدت ۳ ساعت هم زده شد. سپس ۱۶ میلی لیتر سود ۰/۴ مولار قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد. در طول افزایش سود دمای مخلوط واکنش پایین تر از ۵ درجه سلسیوس نگهداری شد. پس از اتمام افزایش سود، مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۰ درجه سلسیوس هم زده شد. سپس فاز آلی جداسازی شد. در این واکنش ۶ گرم گلیسیدیل نیترات با بازده ۶۰٪ به دست آمد [۱۵]. طیف  $^1\text{H NMR}$  آن گرفته شد.

### ۲-۳- سنتز پلی گلیسیدیل نیترات (PGN)

در یک بالن سه دهانه ۱۰۰ سانتی میلی لیتری مجهز به قیف افزایشنده با شاخه جانبی، همزن مغناطیسی، دماسنج و تحت اتمسفر نیتروژن ۰/۹ گرم (۰/۱ مول) ۴۰۱- بوتان دیول را به عنوان آغازگر واکنش پلیمری شدن اضافه شده و ۲ میلی لیتر دی کلرومتان به عنوان حلال افزوده و تا دمای ۵ درجه سلسیوس خنک می شود. سپس ۲/۵ گرم (۰/۲ مول)  $\text{BF}_3$  اثرات قطره قطره به بالن اضافه می شود. در این مرحله واکنش گرمزا است و باید دما زیر ۲۰ درجه سلسیوس نگهداری شود. سپس ۱ ساعت در دمای محیط هم زده شد پس از آن، ۲۴ گرم گلیسیدیل نیترات (۰/۲ مول) در ۲۴ میلی لیتر دی کلرومتان خشک رقیق شده (۵۰٪) قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد (دما در این مرحله نباید از ۱۳ درجه سلسیوس بالاتر برود) دما در محدوده ۱۳-۱۵ تنظیم شده و مدت ۱۲ ساعت در همین دما هم زده شد. پس از اتمام واکنش مخلوط با ۲۰ میلی لیتر دی کلرومتان رقیق شد. سپس با ۱۰۰ میلی لیتر محلول پتاسیم کربنات اشباع خنثی شده و توسط دکانتور فاز آلی جدا شده و سه مرتبه فاز آلی با ۵۰ میلی لیتر آب شستشو داده شد و در نهایت حلال دی کلرومتان خارج می شود. در این واکنش مقدار ۱۸ گرم پلیمر گلیسیدیل نیترات با راندمان ۷۰٪ به دست آمد. پلی گلیسیدیل نیترات که با این روش سنتز شده دارای جرم مولکولی ۲۰۰۰ (با استفاده از  $^1\text{H NMR}$ ) است [۵].

### ۲-۴- سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL

در یک بالن دو دهانه ۵۰ میلی لیتری مجهز به قیف افزایشنده با شاخه جانبی، همزن مغناطیسی و دماسنج، ۱ گرم (۰/۵ میلی مول) پلی گلیسیدیل نیترات به عنوان ماکرو آغازگر واکنش پلیمری شدن و ۰/۱ گرم (۰/۱۶ میلی مول) دی بوتیل تین دی لورات به عنوان قرار داده شد. سپس ۳ میلی لیتر حلال تولونن تحت اتمسفر ازت به آن اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت نیم ساعت هم زده شد، پس از آن ۱/۱ گرم (۹/۶۵ میلی مول) مونومر کاپرولاکتون در ۳ میلی لیتر تولونن قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس ۱۹ ساعت در همین دما هم زده شد. پس از اتمام افزایش کاپرولاکتون به مدت ۱۹ ساعت در این دما هم زده شد. سپس حلال واکنش توسط تبخیر کن چرخان خارج شد. پس از خنک شدن مخلوط واکنش، ۲۰ میلی لیتر متانول سرد به آن اضافه شده و هم زده شد. پس از سرریز کردن متانول، کوپلیمر تهیه شده در ۱۰ میلی لیتر

مأموریت های فضایی دارند. در روند توسعه دستیابی به پیشرانده های کامپوزیت پراثرژی که همراه با حفظ خواص مکانیکی و حرارتی مطلوب است. دو راهکار برای افزایش اثرژی در پیشرانده های پراثرژی در حوزه باینده ارائه شده است ۱- جایگزینی باینده خنثی با باینده های انرژیزا ۲- کوپلیمر کردن باینده خنثی با باینده پراثرژی. از آنجا که باینده های پراثرژی خواص حرارتی و مکانیکی خوبی را فراهم نمی کنند، بنابراین یک راهکار استفاده از پلیمر خنثی و پلیمر پراثرژی در کنار هم است. در این پروژه سعی شده تا با استفاده از کوپلیمر کردن پلی گلیسیدیل نیترات و پلی کاپرولاکتون از خواص مطلوب هر دو نوع باینده خنثی و پراثرژی بهره مند شویم. باینده پراثرژی مثل پلی گلیسیدیل نیترات به علت قطبی تر بودن نسبت به باینده های خنثی پلی کاپرولاکتون با درصد و تنوع بیشتر به پیشرانده اضافه می شود. این راهکار باعث افزایش اثرژی پیشرانده می شود. با توجه به معایب ذکر شده برای باینده های پراثرژی، پلی گلیسیدیل نیترات نیز معایبی دارد که انتظار می رود در فرآیند کوپلیمریزه شدن برطرف شود. این معایب شامل خواص مکانیکی ضعیفی از جمله دمای انتقال شیشه ای پایین و بارگیری جامد کم در آن هاست. از طرفی پلی کاپرولاکتون با وجود خواص مکانیکی مطلوب، جزء باینده های خنثی است.

پس در فرآیند کوپلیمریزه شدن توقع داریم این موارد برطرف شود و بتوان از خواص مکانیکی خوب پلی کاپرولاکتون در کنار خواص پراثرژی پلی گلیسیدیل نیترات بهره برد. در صورتی که دو پلیمر به صورت فیزیکی مخلوط شوند، پس از مدتی از هم جدا می شوند و چون خواص متفاوتی دارند این ترکیب خواص مطلوب هر دو پلیمر را نخواهد داشت پس کوپلیمری شدن گزینه مناسبی است.

### ۲- بخش تجربی

#### ۲-۱- تجهیزات و مواد شیمیایی

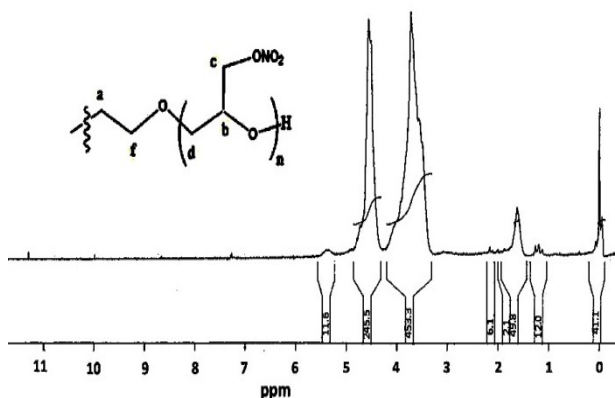
از دستگاه های  $^1\text{H NMR}$ , Nicolet 800-American, FT-IR, Bruker300-AC, TGA - DSC, Mhettler Tol Edo, (۵ °C/min) (استاندارد پلی استایرن Mw=5000 و حلال تتراهیدروفوران)، GPC (استاندارد پلی استایرن Mw=5000 و حلال تتراهیدروفوران)، YL-9100HPLIC System و گرانیروی، MCR300 SN634038 برای آنالیز محصول استفاده شد. مونومر اپسیلون- کاپرولاکتون از شرکت مرک تهیه شد و گلیسیدیل نیترات و پلی گلیسیدیل نیترات در آزمایشگاه سنتز شد.

#### ۲-۲- سنتز گلیسیدیل نیترات

در یک بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به قیف افزایشنده با شاخه جانبی، همزن مغناطیسی، دماسنج ۱۴/۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۴۵٪ قرار داده شد، سپس در دمای ۱۰-۱۵ درجه سلسیوس به آرامی ۱۰ گرم (۰/۱۱ مول) اپی کلرو هیدرین قطره قطره به آن تحت اتمسفر ازت اضافه شد. پس از آن مخلوط واکنش در دمای ۲۰ درجه سلسیوس به

طیف  $^1\text{H NMR}$  مربوط به پلی گلیسیدیل نیترات در شکل (۶) ارائه شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود  $\text{H}_c$  بیشترین جابجایی شیمیایی را دارد و این به علت مجاور بودن در کنار گروه  $\text{ONO}_2$  است. داده های طیف  $^1\text{H NMR}$  مطابق زیر است:

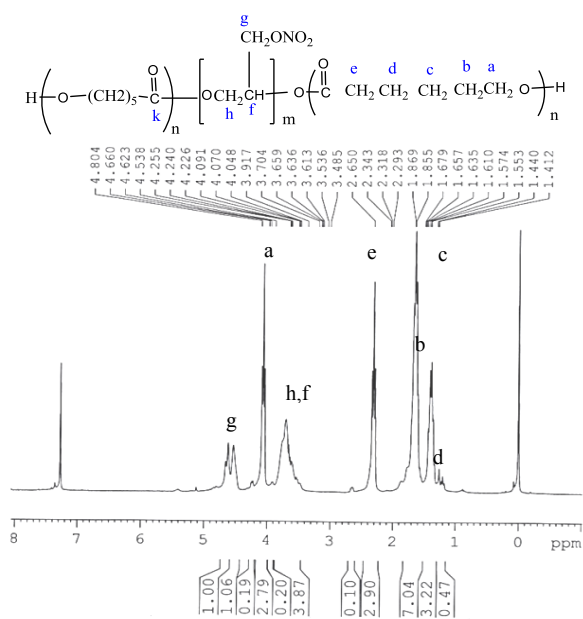
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\delta$  (ppm)),  $\text{H}_a = (1.3, \text{m}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_2)$ ,  $\text{H}_{b,d} = (3.8, \text{t}, 5\text{H}, \text{OCH}_2)$   $\text{H}_c = (4.8, \text{d}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{ONO}_2)$ .



شکل ۶- طیف  $^1\text{H NMR}$  پلی گلیسیدیل نیترات.

طیف  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL در شکل (۷) نشان داده شده است. طبق داده های طیف  $^1\text{H NMR}$  پیک های مربوط به پلی کاپرولاکتون و پلی گلیسیدیل نیترات در طیف کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL مشاهده می شود.  $\text{H}_g$  از نوع دیاسترو تاپیک هستند بنابراین به صورت d d مشاهده می شوند. داده های طیف  $^1\text{H NMR}$  مطابق زیر است:

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\delta$  (ppm)),  $\text{H}_a = (4.1, \text{t}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{O})$ ,  $\text{H}_g = (4.6, \text{d}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{ONO}_2)$ ,  $\text{H}_{f,h} = (3.8, \text{d,t}, 3\text{H}, \text{CHCH}_2\text{O})$   $\text{H}_e = (2.4, \text{t}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{CO})$ ,  $\text{H}_{B,C,D} = (1.4-1.8, \text{m}, 6\text{H}, 3\text{CH}_2)$



شکل ۷- طیف  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL.

دی کلرومتان حل شده و با استفاده از ۰/۵ گرم منیزیم سولفات خشک گردید. پس از آن حلال دی کلرومتان تحت خلأ خارج شد. در این واکنش مقدار ۱/۷ گرم کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL با بازده ۸۱٪ حاصل شد که طیف  $^1\text{H NMR}$  و طیف های  $^{13}\text{C NMR}$ , IR, GPC آن گرفته شده است. کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL که با این روش سنتز شده دارای جرم مولکولی ۴۱۷۷ (با استفاده از  $^1\text{H NMR}$ ) است.

## ۲-۵- روش اندازه گیری عدد هیدروکسی

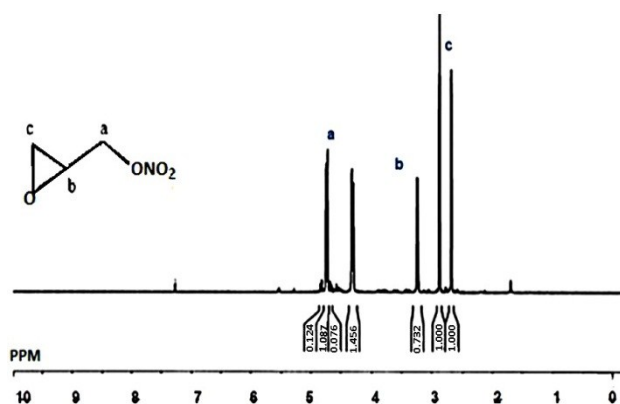
در دو بالن ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و میرد، ۱۵ میلی لیتر از مخلوط (۱۲٪ استیک انیدرید و ۸۸٪ پیریدین) قرار داده شد. در یکی از بالن ها ۰/۲ گرم از کوپلیمر سنتز شده اضافه شد، سپس در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت رفلکس شد، پس از آن محتویات بالن ها تا دمای محیط خنک شد. سپس به هر کدام از بالن ها مقدار ۱۵ میلی لیتر آب مقطر و چند قطره فنل فتالین به عنوان شناساگر اضافه شد و با هیدروکسید پتاسیم ۰/۵ نرمال (هیدروکسید پتاسیم با پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد شد) تیترو شد و حجم مصرفی از باز برای هر دو بالن یادداشت شد [۱۶]. عدد هیدروکسی برای پلی گلیسیدیل نیترات (mg KOH/g) ۲۵/۵ و برای کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL مقدار (mg KOH/g) ۲۷/۵ به دست آمده است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مشخصه یابی محصولات

طیف  $^1\text{H NMR}$  مربوط به گلیسیدیل نیترات در شکل ۵ ارائه شده است. همان طور که در شکل نیز نشان داده شده است.  $\text{H}_a$  جابجایی شیمیایی بیشتری نسبت به دیگر پروتون ها دارد. علت آن قرار گرفتن این پروتون در مجاورت عنصر الکترون گاتیو اکسیژن است. داده های طیف  $^1\text{H NMR}$  مطابق زیر است:

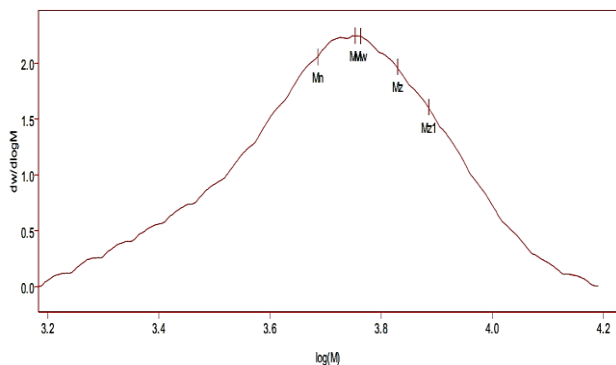
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\delta$  (ppm)),  $\text{H}_a = (4.3, 4.7, \text{d,d}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{ONO}_2)$ ,  $\text{H}_b = (3.2, \text{s}, 1\text{H}, \text{OCH})$ ,  $\text{H}_c = (2.6, 2.8, \text{d,d}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{O})$ .



شکل ۵- طیف  $^1\text{H NMR}$  گلیسیدیل نیترات.



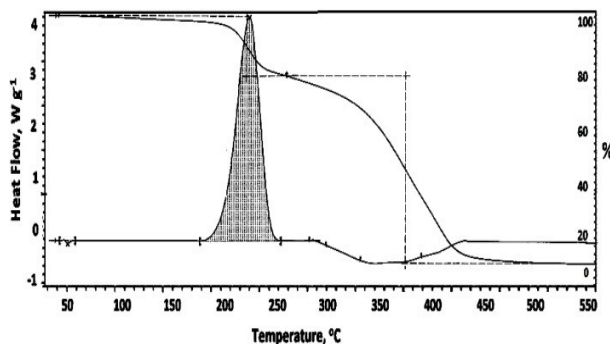
PGN-PCL از این روش برای اندازه‌گیری جرم مولکولی کوپلیمر و توزیع جرم مولکولی کوپلیمر استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۱۰) مشخص است نمودار GPC کوپلیمر تری بلاک تنها یک پیک نشان می‌دهد که این دلیلی بر تشکیل کوپلیمر است. توزیع جرم مولکولی یا شاخص پراکندگی پلیمر (PDI) گزارش شده برای این طیف ۱/۱ است که نشان‌دهنده توزیع مناسب جرم مولکولی در کوپلیمر است.



$M_w$	$M_n$	$M_z$	PDI
۲۸۰۴	۳۱۷۸	۳۵۸۶	۱/۱۳

شکل ۱۰- طیف GPC کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL.

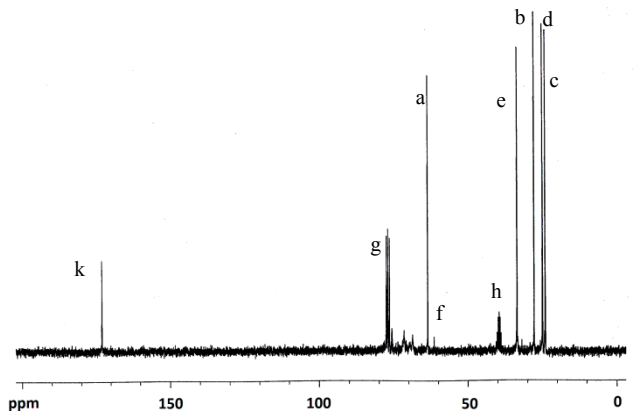
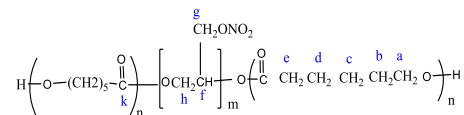
ترموگرام‌های حاصل از روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL در شکل (۱۱) آمده است. اولین کاهش وزنی مربوط به از دست دادن  $\text{ONO}_2$  مربوط به پلی گلیسیدیل نیترات است که در ۲۲۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاد است و کاهش وزن دوم مربوط به تخریب پلیمر کاپرولاکتون است.



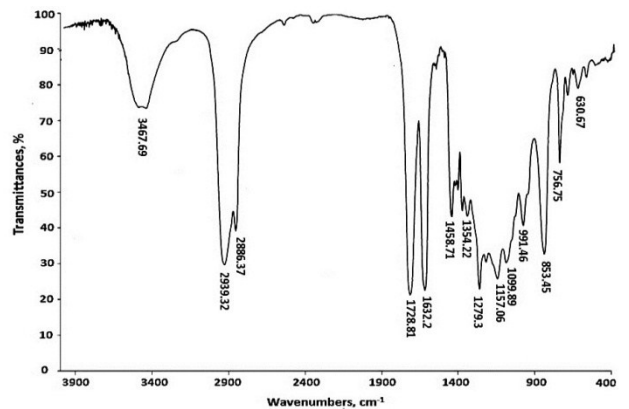
شکل ۱۱- طیف DSC-TGA کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL.

ترموگرام‌های حاصل از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) در شکل (۱۲) برای نمونه کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL نشان داده شده است و  $T_g$  آن ۴۵/۲- درجه سلسیوس گزارش شده است. این عدد حد واسط بین  $T_g$  پلی گلیسیدیل نیترات ۳۵- درجه سلسیوس و  $T_g$  پلی کاپرولاکتون ۶۰- درجه سلسیوس است. از طرفی تنها یک عدد برای دمای انتقال شیشه‌ای گزارش شده که دلیل بر تشکیل کوپلیمر است.

طیف  $^{13}\text{C}$  NMR کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL در شکل (۸) نشان داده شده است. پیک مربوط به کربن کربونیل،  $k$  در محدوده ۱۷۰ ppm قرار گرفته است و پیک مربوط به هر کربن کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR مشخص شده است.



شکل ۸- طیف  $^{13}\text{C}$  NMR کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL.

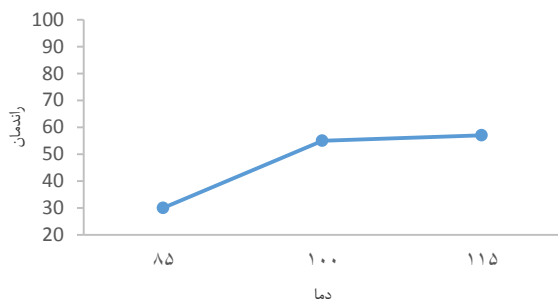


شکل ۹- طیف FT-IR کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL.

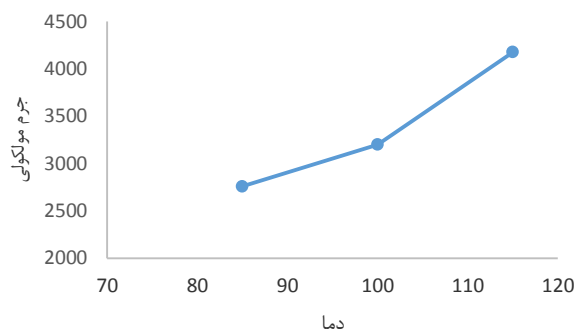
شکل (۹) طیف FT-IR کوپلیمر را نشان می‌دهد که در این طیف نوار جذبی گروه کربونیل پلی کاپرولاکتون در  $1728\text{cm}^{-1}$  و پیک‌های کششی اتری و پیوندهای C-O در  $1099\text{cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند. گروه  $\text{O}-\text{NO}_2$  پلی گلیسیدیل نیترات دارای نوار کششی متقارن و نوار کششی نامتقارن است که به ترتیب نوار کششی نامتقارن در  $1632\text{cm}^{-1}$  و نوار کششی متقارن در  $1279\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود و نوار کششی C-H در  $2939\text{cm}^{-1}$  و نوار گروه هیدروکسیل در  $3467\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی پلی کاپرولاکتون و پلی گلیسیدیل نیترات در این طیف دیده می‌شود. با توجه به این نکته نتیجه می‌گیریم که کوپلیمر سنتز شده حاوی هر دو پلیمر (پلی کاپرولاکتون و پلی گلیسیدیل نیترات) است.

از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) کوپلیمر تری بلاک PCL-

PCL زمان بهینه مشخص شد. این زمان ۱۹ ساعت است که در آن بالاترین جرم مولکولی و راندمان به دست آمده است و بعد از این زمان تخریب کوپلیمر باعث کاهش جرم مولکولی می‌شود.



شکل ۱۳- نمودار راندمان کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب دما.

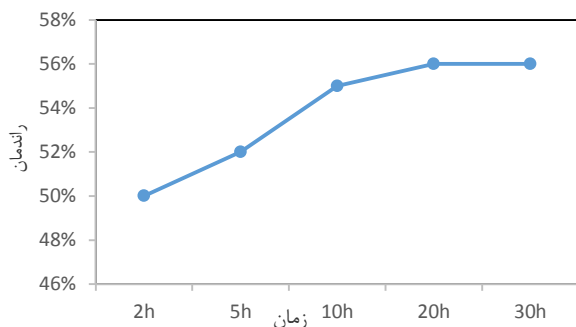


شکل ۱۴- نمودار جرم مولکولی کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب دما

جدول ۵- اثر زمان واکنش.

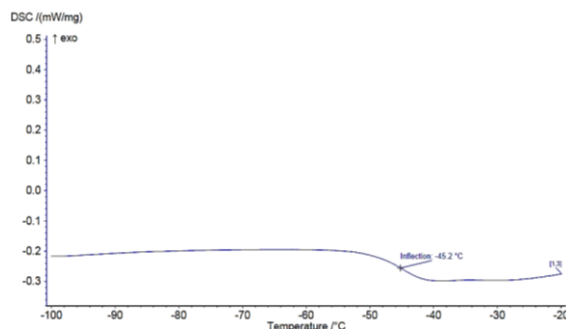
ردیف	زمان واکنش (h)	راندمان (%)	جرم مولکولی
۱	۲	۷۲	-
۲	۵	۷۵	۳۰۰۰
۳	۱۰	۷۹	۳۷۴۷
۴	۱۹	۸۱	۴۷۸۰
۵	۳۰	۸۱	۳۳۸۰

\*مقدار آغازگر mmol ۰/۵، مقدار مونومر mmol ۹/۶۵، مقدار کاتالیزور mmol ۰/۱۶ و دمای واکنش (°C) ۱۱۵



شکل ۱۵- نمودار راندمان کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب زمان.

در نهایت خواص کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL سنتز شده در جدول (۳) ارائه شده است.



شکل ۱۲- طیف DSC کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL

جدول ۳- خواص کوپلیمر سنتزی.

مقدار	کمیت
زرد کم رنگ	رنگ
-۴۵/۲	دمای تبدیل شیشه‌ای (°C)
۴۱۷۷	وزن مولکولی
۲/۰۶	عاملیت
۲۷/۷	عدد هیدروکسیل (mg KOH/g)
۳۵۰ و ۲۱۰	دمای تخریب (°C)
۱۷۷	گرانروی در ۵۰°C (P)

۲-۳- بهینه‌سازی روش سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL

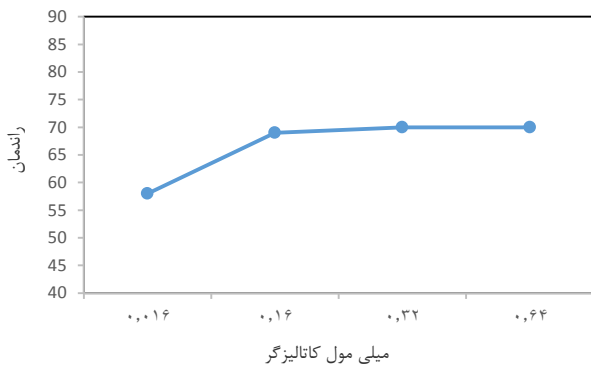
اثر دما: واکنش سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL در چند دمای مختلف بررسی شد. نتایج در جدول (۴) گزارش شده است. طبق نمودار راندمان کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب دما در شکل (۱۳) و نمودار جرم مولکولی کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب دما که در شکل (۱۴)، در دمای بیش از ۱۰۰ درجه سلسیوس عملاً راندمان افزایش محسوسی ندارد و فقط جرم مولکولی افزایش می‌یابد.

جدول ۴- اثر دمای واکنش بر بهره سنتز کوپلیمر.

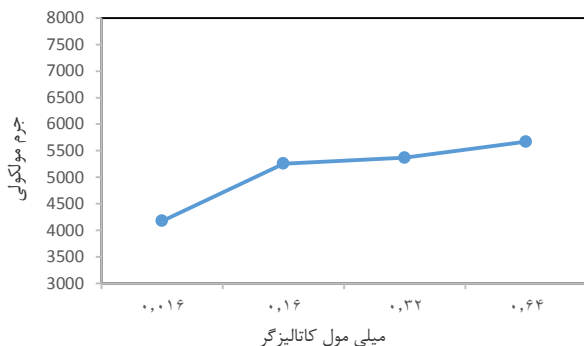
ردیف	دمای واکنش (°C)	راندمان (%)	جرم مولکولی
۱	۸۵	۵۶	۳۱۵۷
۲	۱۰۰	۷۹	۳۶۶۲
۳	۱۱۵	۸۱	۴۷۸۰

\*مقدار آغازگر mmol ۰/۵، مقدار مونومر mmol ۹/۶۵، مقدار کاتالیزور mmol ۰/۱۶ و زمان واکنش ۱۹ ساعت

اثر زمان: واکنش سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL در چند زمان مختلف بررسی شد. نتایج در جدول (۵) گزارش شده است. طبق نمودار راندمان کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب زمان در شکل (۱۵) و نمودار جرم مولکولی کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL



شکل ۱۷- نمودار راندمان کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب مقدار کاتالیزگر.



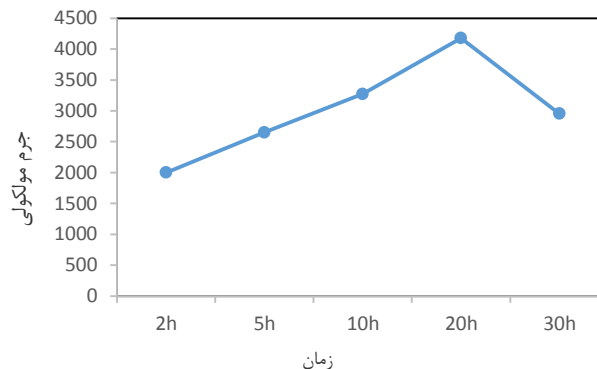
شکل ۱۸- نمودار جرم مولکولی کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب مقدار کاتالیزگر.

**اثر نسبت آغازگر به مونومر:** واکنش سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL با استفاده از حلال تولوئن با نسبت‌های متفاوت آغازگر به مونومر انجام شد. در جدول (۸) نتایج ارائه شده است. با توجه به راندمان و جرم مولکولی حاصل از  $^1\text{H NMR}$  طبق شکل (۱۹) نمودار راندمان کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب نسبت آغازگر به مونومر و شکل (۲۰) نمودار جرم مولکولی کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب نسبت آغازگر به مونومر، مشاهده می‌شود که راندمان تقریباً در تمام موارد یکسان است. جرم مولکولی با کاهش نسبت آغازگر به مونومر کاهش یافته است که به لحاظ نظری نیز جرم مولکولی نیز کاهش می‌یابد و با توجه به جرم مولکولی مورد نیاز می‌توان نسبت مناسب را انتخاب کرد.

جدول ۸- اثر نسبت آغازگر به مونومر.

ردیف	مقدار مونومر (mmol)	نسبت مونومر/آغازگر	راندمان %	جرم مولکولی
۱	۹/۶۵	۱/۲۰	۸۱	۴۷۸۰
۲	۵/۵۶	۱/۱۰	۷۴	۳۷۵۳
۳	۳/۰۷	۱/۵	۷۷	۲۱۲۶

مقدار آغازگر ۰/۵ mmol، مقدار کاتالیزگر ۰/۰۱۶ mmol و زمان واکنش ۱۹ ساعت و دمای واکنش ۱۱۵ (°C)



شکل ۱۶- نمودار جرم مولکولی کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب زمان.

**اثر حضور حلال:** واکنش سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL با استفاده از حلال تولوئن و بدون استفاده از حلال انجام شد. نتایج که در جدول (۶) گزارش شده است، نشان می‌دهد که استفاده از حلال بر راندمان و جرم مولکولی تأثیر مثبت دارد. و در روش سنتز بهینه از حلال استفاده می‌شود.

جدول ۶- اثر حلال بر بهره واکنش.

ردیف	حلال	راندمان (%)	جرم مولکولی با NMR
۱	بدون حلال	۵۸	۴۱۷۷
۲	تولوئن	۸۱	۴۷۸۰
۳	تولوئن	۷۹	-
۴	تولوئن	۸۲	-

مقدار آغازگر ۰/۵ mmol، مقدار مونومر ۹/۶۵ mmol، مقدار کاتالیزگر ۰/۰۱۶ mmol و زمان واکنش ۱۹ ساعت و دمای واکنش ۱۱۵ (°C)

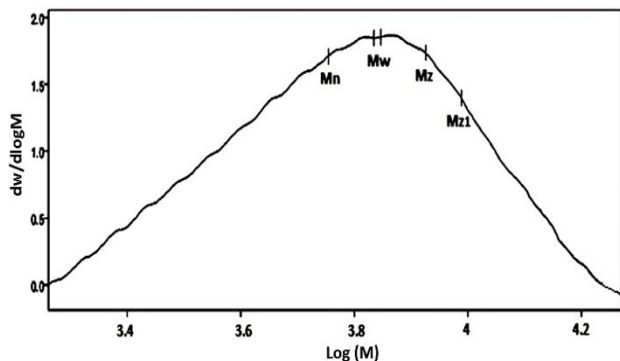
**اثر مقدار کاتالیزگر:** با افزایش مقدار کاتالیزگر طبق داده‌های جدول (۷) و نمودار راندمان کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب مقدار کاتالیزگر در شکل (۱۷) و نمودار جرم مولکولی کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب مقدار کاتالیزگر در شکل (۱۸) راندمان واکنش سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بالاتر می‌رود و همچنین جرم مولکولی نیز بالاتر می‌رود.

جدول ۷- اثر مقدار کاتالیزگر بر واکنش.

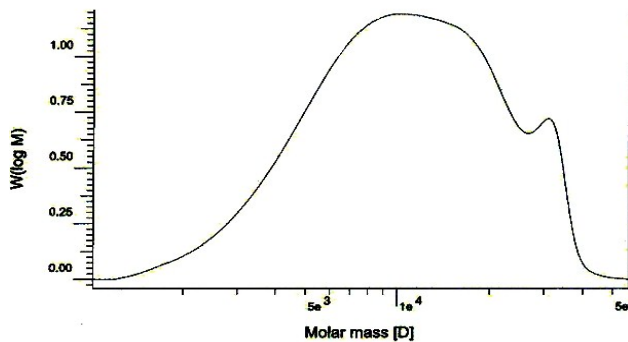
ردیف	مقدار کاتالیزگر (mmol)	راندمان (%)	جرم مولکولی
۱	۰/۰۱۶	۵۸	۴۱۷۷
۲	۰/۱۶	۶۹	۵۲۵۵
۳	۰/۳۲	۷۰	۵۳۶۹
۴	۰/۶۴	۷۰	۵۶۷۰



نمودار GPC برای نمونه ۱ و ۲ با کد نمونه CO-1 و CO-6 ارائه شده است. همین طور که در شکل‌های (۲۱) و (۲۲) مشخص است، افزایش یکجای مونومر باعث ایجاد محصول جانبی و ایجاد خطای مثبت در جرم مولکولی و راندمان می‌شود.



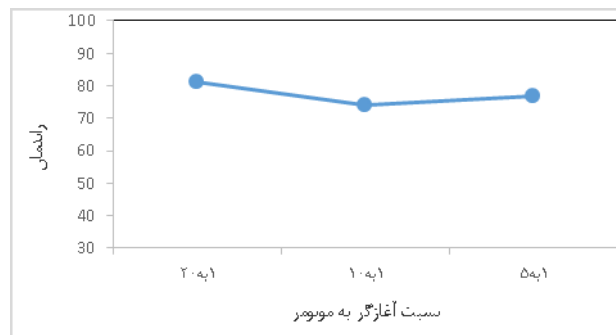
شکل ۲۱- طیف GPC کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL برای افزایش تدریجی مونومر (CO-6).



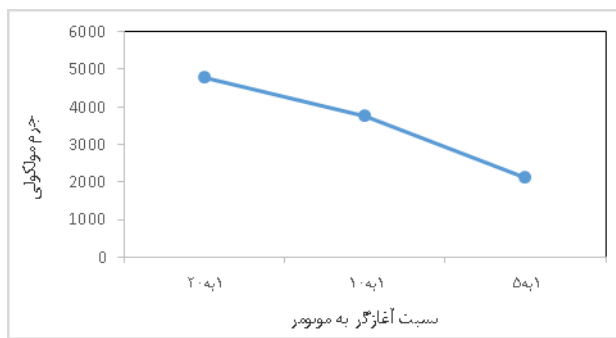
شکل ۲۲- طیف GPC کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL برای افزایش یک جای مونومر (CO-1).

#### ۴- نتیجه گیری

ابتدا گلیسیدیل نیترات با استفاده از اپی کلروهیدرین با راندمان ۶۰٪ سنتز شد. سپس با استفاده از گلیسیدیل نیترات سنتز شده پلی گلیسیدیل نیترات با راندمان ۷۰٪ سنتز شد. کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL با استفاده از مونومر کاپرولاکتون و پلی گلیسیدیل نیترات با جرم مولکولی ۲۰۰۰ به عنوان ماکرو آغازگر و با استفاده از کاتالیزگر دی بوتیل تین دی لورت سنتز شد. برای شناسایی این کوپلیمر طیف <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR و IR گرفته شد. دمای انتقال شیشه‌ای با روش DSC برای کوپلیمر ۴۵/۲ °C- به دست آمد که این عدد میانگین دمای انتقال شیشه‌ای پلی گلیسیدیل نیترات (۳۵-) و پلی کاپرولاکتون (۶۰-) است. این مطلب تشکیل کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL را تأیید می‌کند. در طیف GPC نیز تنها یک پیک مشاهده شده است که این نیز دلیل بر تشکیل کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL است. شرایط سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL نیز بهینه شد که نهایتاً دمای بهینه واکنش ۹۰ تا ۱۱۵ درجه سلسیوس و زمان بهینه



شکل ۱۹- نمودار راندمان کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب نسبت آغازگر به مونومر.



شکل ۲۰- نمودار جرم مولکولی کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL بر حسب نسبت آغازگر به مونومر.

**اثر افزایش آرام مونومر:** واکنش سنتز کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL با افزایش قطره‌ای مونومر و یک بار با افزایش یکجای مونومر انجام شد. نتایج طبق جدول (۹) تأثیر افزایش قطره‌ای مونومر بر جرم مولکولی را نشان می‌دهد. جرم مولکولی مطابق با تئوری ۴۰۰۰ برآورد شده بود. با افزایش قطره‌ای مونومر جرم مولکولی محاسبه شده طبق <sup>1</sup>H NMR نزدیک به مقدار تئوری بوده که می‌توان نتیجه گرفت افزایش قطره‌ای مونومر روش بهینه است. با دو روش، راندمان یکسان به دست آمده است اما در واقع زمانی که تمام مونومر یکجا اضافه شد احتمال تشکیل محصول جانبی پلی کاپرولاکتون بالا می‌رود که در نهایت جرم مولکولی محصول واکنش را کمتر خواهد کرد و باعث انحراف از مقدار تئوری جرم مولکولی می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که افزایش قطره‌ای مونومر باعث افزایش راندمان کوپلیمر می‌شود. زیرا راندمان گزارش شده برای افزایش یکجای مونومر مربوط به محصول اصلی (کوپلیمر) و محصول جانبی پلی کاپرولاکتون است.

جدول ۹- اثر افزایش قطره‌ای مونومر.

ردیف	افزایش مونومر	راندمان (%)	جرم مولکولی
۱	قطره‌ای	۵۷	۶۵۰۰
۲	یکجا	۵۷	۴۱۷۷

\*مقدار آغازگر ۰/۵ mmol، مقدار مونومر ۹/۶۵ mmol، مقدار کاتالیزگر ۰/۰۱۶ mmol، زمان واکنش ۱۹ ساعت و دمای واکنش (°C) ۱۱۵

[8] Labet, M.; Thielemans, W. "Synthesis of Polycaprolactone: A Review"; Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 3484-3504.

[۹] مظلوم دربندی، سمیه "سنتز پلی کاپرولاکتون با جرم مولکولی بالاتر از ۳۵۰۰" پایان نامه کارشناسی مقطع ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۹.

[10] Alani, A. J. C.; Chrzanowski, W.; Gulabivala, Y. L. "Ion Release characteristics, Precipitate Formation and Sealing Ability of a Phosphate Glass- Polycaprolactone-Based Composite for Use as a Root Canal Obstruction Material"; Dental Materials 2009, 25, 400-410.

[11] Gorrasi, G.; Tortora, M.; Vittoria, E.; Pollet, V. "Vapor Barrier Properties of Polycaprolactone Montmorillonite Nanocomposite: Effect of Clay Dispersion"; polymer 2003, 44, 2271-2279.

[12] Zheng, X.; Wilkie, C. A. "Nanocomposites Based on Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)/Clay hybrid: Polystyrene, High Impact Polystyrene, ABS, Polypropylene and Polyethylene"; Polym. Degrad. Stab. 2003, 82, 441-450.

[13] Meng F.; Zheng, S.; Zhang, W. "Nanostructured Thermosetting Blends of Epoxy Resin and Amphiphilic Poly(caprolactone)-Block-Polybutadiene-Block (Caprolactone) Triblock Copolymer"; Macromolecules 2006, 39, 711-719.

[14] Piao, L.; Dai, Z.; Deng, M. "Synthesis and Characterization of PCL/PEG/PCL Triblock Copolymers by Calcium Catalyst"; Polymer 2003, 44, 2025-2031.

[15] Shao, J.; FAN, I.; GAN, I. "One -Pot Synthesis of Glycidyl Nitrate"; J. Energ. Mater. 2005, 113, 9941-1006.

[۱۶] اچ اکیراف، اکتای. باسان، ساتلمش. ترجمه مجید عبدوس، مجید. عزیز نژاد، فریبرز "آزمایشگاه شیمی پلیمر" انتشارات جهاد دانشگاهی امیرکبیر، تهران، ۱۳۸۹.

۱۹ ساعت شد. استفاده از حلال تولوئن و افزایش تدریجی و آرام مونومر PCL-PGN- نیز باعث توزیع بهتر جرم مولکولی کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL می شود. کوپلیمر تری بلاک PCL-PGN-PCL را می توان با جرم مولکولی مورد نیاز با استفاده از تغییر نسبت مونومر به آغازگر سنتز کرد.

## مراجع

[1] Agrawal, P. "Propellant Explosive and Pyrotechnics, High Energy Materials"; Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 214-220, 2010.

[2] Provatas, A. "Energetic Plasticizer Migration Studies"; J. Energ. Mater. 2003, 21, 237-245.

[3] Desai, H. J.; Cunliffe, A. V.; Hamid, J.; Amass, A. J. "Synthesis and Characterization of  $\alpha$ ,  $\omega$ -Hydroxy and Nitro Telechelic Oligomers of 3,3- (nitratomethyl) Methyl Oxetane (NIMMO) and Glycidyl Nitrate"; Polymer 1996, 15, 3401-3409.

[4] Willer, R.; Stem, A. G.; Day, R. S. "Poly Glycidyl Nitrate Plasticizers"; US Patent 5,380,777, 1995.

[۵] پاشایی سور باقی، فاطمه "سنتز مونومر و پلیمر گلیسیدیل نیترات به عنوان پلیمر پیرانرژی" پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد، رشته مهندسی پلیمر، دانشکده پلیمر، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ۱۳۸۷.

[6] Highsmith, T. K.; Sanderson, A. J. "Polymerization of Poly (glycidyl nitrate) from High Purity Glycidyl Nitrate Synthesized from Glycerol"; US Patent 6,362,311, 2002.

[7] Paraskos, A. J.; Sanderson, A. J.; Cannizzo, L. F. "Polymerization of Glycidyl Nitrate via Catalysis with BF<sub>3</sub>.THF: Compatibility with the Activated Monomer (AM) Mechanism"; IM/EM Technical Symposium, San Francisco, 2004.