

## سنتز و مشخصه یابی نرم کننده واکنش پذیر پرانرژی جدید بر پایه گلیسیدیل نیترات

منصور شهیدزاده<sup>\*</sup>، اصغر بدافی<sup>۲</sup>

۱- دانشیار ۲- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

(تاریخ وصول: ۹۶/۴/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۳)

### چکیده

در این پژوهش، یک نرم کننده واکنش پذیر پرانرژی که محتوی یک گروه آلکین واکنش پذیر انتهایی است، سنتز گردید که انتظار می رود منجر به واکنش حلقه زایی ۱ و ۳- دوقطبی آزید- آلکین شود و مانع از مهاجرت نرم کننده به سطح خارجی پلیمر شود. این نرم کننده به واسطه ی داشتن گروه پرانرژی نیترات موجب افزایش کارایی انرژی بایندهای پرانرژی (GAP) و افزایش موازنه ی اکسیژن می شود. نرم کننده واکنش پذیر پرانرژی پلی گلیسیدیل نیترات با انتهای پروپارژیل (PTPGN) سنتز شده به وسیله روش های GPC, DSC, FTIR و <sup>1</sup>HNMR شناسایی و مشخصه یابی گردید. نتایج GPC نشان می دهد که میانگین عددی جرم مولکولی نرم کننده حدود ۷۳۱ g/mol است و نرم کننده ساختار اولیگومری دارد. گرمانگاشت DSC دمای انتقال شیشه ای را ۶۶/۵°C- نشان می دهد. این نرم کننده در ۱۷۰ °C شروع به تخریب می شود. تخریب آن در دو مرحله صورت می گیرد.

واژه های کلیدی: نرم کننده، واکنش پذیر پرانرژی، مهاجرت، حلقه زایی ۱ و ۳- دوقطبی.

## Synthesis and Characterization of Novel Reactive Energetic Plasticizer Based on Glycidyl Nitrate

M. Shahidzadeh\*, A. Bodaghi

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 7/10/2017, Accepted: 9/25/2017)

### Abstract

In this research a reactive energetic plasticizer (REP) was synthesized that contain an activated terminal alkyne group and expected to give rise to azide-alkyne 1,3-dipolar cycloaddition, and prevents the migration of plasticizer to the external surface of polymers. This plasticizer contains an energetic group (ONO<sub>2</sub>) and increase energetic performance and oxygen balance. Propargyl Terminated Poly Glycidyl Nitrate (PTPGN) was synthesized and characterized by DSC, GPC, FTIR and <sup>1</sup>HNMR. The result of GPC showed that the Mn is about 731 g/mol. The plasticizer has oligomeric structure. DSC thermogram showed that the glass transition temperature is -66.50C. This plasticizer degraded at 170°C and its degradation take place in two stages.

**Keywords:** Plasticizer, Reactive Energetic Plasticizer, Migration, 1, 3-Dipolar Cycloaddition.

\* Corresponding Author E-mail: mshahidzadeh@yahoo.com

"Journal of Energetic Materials" Volume 13, No.1, Serial No.37, Spring 2018

## ۱- مقدمه

می‌شود. در مدت واکنش اکسایش-کاهش درونی، این پیوندها می-شکنند و فراورده‌های گازی مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  تولید می‌کنند که الکترون‌های ناپیوندی در پیوندهای پایدار قرار می‌گیرند و بدین‌وسیله انرژی تولید می‌کنند [۷].

یک نرم‌کننده‌ی پزانرژی بهینه و مطلوب دمای انتقال شیشه‌ای پایین، گرانیوی کم، مهاجرت کم، موازنه‌ی اکسیژن بالا، گرمای سوختن ( $\Delta H_c$ ) مثبت و گرمای تشکیل منفی دارد. ورود نرم‌کننده به پیش پلیمر، Tg را پایین می‌آورد، در نتیجه از شکنندگی پیش پلیمر حتی در دمای پایین جلوگیری می‌کند. معمولاً نرم‌کننده‌های خنثی برای این منظور مناسب هستند در حالی که خروجی انرژی را کاهش می‌دهند [۸]. نرم‌کننده‌های افزوده‌شده به پیش‌رانه‌ها با گذشت زمان مهاجرت می‌کنند و از پلیمر زمینه تراوش می‌کنند که حتی در شرایط نگهداری ملایم هم یک پدیده‌ی نامطلوب است [۹-۱۳]. مهاجرت نرم‌کننده‌ها یک ویژگی نامطلوب برای تمام نرم‌کننده‌ها است. این مشکل روی کارایی پلیمر زمینه اثر می‌گذارد. همچنین در فرایند کهولت نیز تأثیر دارد [۱۴] و باعث زوال خواص مکانیکی و آلودگی دیگر مواد می‌شوند [۱۰]. راهکارهای مختلفی جهت کاهش مهاجرت نرم‌کننده مطالعه و به‌کاربرده شده است. از جمله می‌توان به افزایش وزن مولکولی نرم‌کننده برای کاهش تحرک و تخییر نرم‌کننده [۱۰] و یا افزودن نانو ذرات معدنی [۱۵] برای پیوند با مولکول‌های نرم‌کننده اشاره کرد. یکی دیگر از راهکارها، سازگاری پلیمر زمینه و نرم‌کننده است. عوامل مؤثر در سازگاری قطبیت، اندازه (وزن مولکولی) و شکل نرم‌کننده است. این عوامل موجب تشابه ساختاری نرم‌کننده و پلیمر زمینه می‌شود [۱۶]. ساختاری شیمیایی مشابه در نرم‌کننده و بایندر موجب سازگاری بهتر میان اجزای یک پیش‌رانه می‌شود به‌عنوان مثال بایندر و نرم‌کننده‌ی آزیدو عناصر ساختاری مشابه، یعنی گروه آزیدو و اسکلت پلی اتری، داشته و سازگاری خوبی نشان می‌دهند [۱۷ و ۱۸]. نرم‌کننده‌های آزیدو و استر نیترات هر کدام ویژگی‌های خاص خود را دارند. یک ترکیب آزیدو استر نیترات (۲- آزیدو اتیل نیترات استر، AENE) که همزمان محتوی هر دو گروه آزیدو و نیترات بود، طراحی و مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داد که سازگاری خوبی با GAP دارد [۱۹]. در تمام این روش‌ها هنوز پیوند فیزیکی بین پلیمر زمینه و نرم‌کننده وجود دارد که گسترش موقتی کاربرد آن‌ها را امکان‌پذیر می‌کند [۲۰].

یکی از راهکارهایی که اخیراً برای حل مشکل مهاجرت نرم‌کننده مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته، استفاده از نرم‌کننده‌های واکنش‌پذیر<sup>۷</sup> است. راینگه و همکارانش [۲۱] اصلاح کووالانسی PVC از طریق جایگزینی اتم کلر با نرم‌کننده‌ی تیولی بر پایه‌ی استر فتالات را گزارش کرده‌اند. به‌طوری‌که مواد حاصل نرم‌شوندگی خوب و عدم مهاجرت را از خود نشان داده‌اند. در یک گروه دیگر از نرم‌کننده‌های واکنش‌پذیر،

نرم‌کننده‌ها مولکول‌های کوچک و غیر فراری هستند که به‌منظور بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلیمرها به آن‌ها افزوده می‌شوند. این مواد موجب اصلاح انعطاف‌پذیری، فرایند پذیری، شکل‌پذیری و ماندگاری بایندها می‌شوند [۱]. یکی از مهم‌ترین مشکلات نرم‌کننده‌ها، مهاجرت به سطوح خارجی بافت پلیمر و در نتیجه کاهش خواص حرارتی، مکانیکی و کهولت مواد پلیمری است. نرم‌کننده‌هایی که به یک سیستم پلیمری جهت کنترل خواص آن افزوده می‌شود، می‌توانند ساختار اولیگومری داشته باشند [۲]. نرم‌کننده‌ها سفتی پلیمر را در برابر تغییر شکل، سختی، دانسیته، گرانیوی و بار الکترواستاتیکی را کاهش می‌دهند و هم‌زمان انعطاف‌پذیری، مقاومت در برابر شکنندگی و ثابت الکتریک را افزایش می‌دهند [۱]. همچنین دیگر خواص پلیمرها مانند درجه بلورینگی، رسانایی الکتریکی، مقاومت در برابر آتش و زیست‌تخریب‌پذیری را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۳].

نرم‌کننده‌های استفاده‌شده در پیش‌رانه‌ها مواد آلی مایعی هستند که موجب اصلاح خواص حرارتی و مکانیکی آن‌ها می‌شوند. با افزوده شدن نرم‌کننده به ترکیب پیش‌رانه، گرانیوی کاهش پیدا می‌کند و زمان عمر در دیگ<sup>۱</sup> افزایش می‌یابد [۴]. نرم‌کننده‌های استفاده‌شده در پیش‌رانه‌ها به دودسته نرم‌کننده‌های خنثی و پزانرژی تقسیم می‌شوند.

نرم‌کننده‌های خنثی عموماً استرهای با وزن مولکولی بالا هستند. نرم‌کننده‌های خنثی موجب کاهش موازنه اکسیژن در سوخت می‌شود. تری استین (گلیسیرول تری استات) یا دی بوتیل فتالات (DBP)<sup>۲</sup> عموماً به‌عنوان نرم‌کننده همراه با بایندهای رزینی استفاده می‌شوند. دیگر استرهای استفاده‌شده شامل دی اتیل فتالات (DEP)<sup>۳</sup>، دی اکتیل فتالات (DOP)<sup>۴</sup> و دی اکتیل آدیپات (DOA)<sup>۵</sup> هستند [۵].

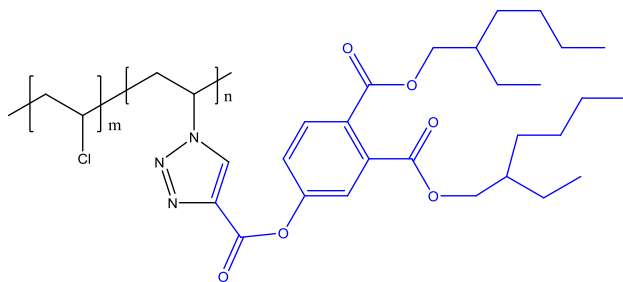
نرم‌کننده‌های پزانرژی مواد مایعی هستند که دارای گرمای انفجار مثبت می‌باشند [۶]. گرمای انفجار، انرژی آزادشده هنگام سوختن پیش‌رانه در یک اتمسفر خنثی و پس از سرد شدن تا یک دمای معین در یک حجم ثابت است. چون نرم‌کننده‌های پزانرژی باعث افزایش انرژی کلی پیش‌رانه‌های موشکی و تفنگی می‌شوند و نسبت به نرم‌کننده‌های خنثی ترجیح داده می‌شوند. نرم‌کننده‌های پزانرژی در ساختارهای خود حاوی گروه‌هایی مانند گروه نیترو ( $\text{C-NO}_2$ )، نیتروآمینو ( $\text{N-NO}_2$ )، فلوروآمینو ( $\text{N-F}$ )، آزیدو ( $\text{N}_3$ )، نیتراتو ( $\text{ONO}_2$ ) هستند.

این گروه‌های پزانرژی دارای پیوندهایی مانند N-N، O-N و N-F هستند که دارای جفت الکترون ناپیوندی در اوربیتال‌های P خود هستند. این موضوع موجب ایجاد دافعه‌ی الکترواستاتیکی میان اتم‌ها

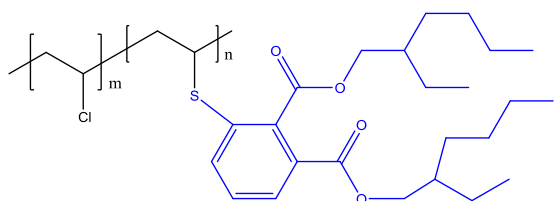
- 1 - Pot Life
- 2 - Dibutyl Phthalate
- 3 - Diethyl Phthalate
- 4 - Dioctyl Phthalate
- 5 - Dioctyl Adipate

6 - 2-Azidoethyl Nitrate Ester  
 7 - Reactive Plasticizers

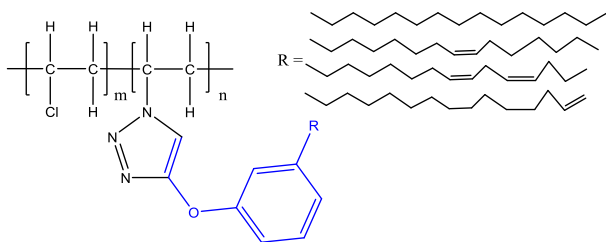
فرایند پخت از طریق واکنش کلیک بین آزید و گروه استیلنی به زنجیر جانبی پیشرانه متصل می شود [۲۶].



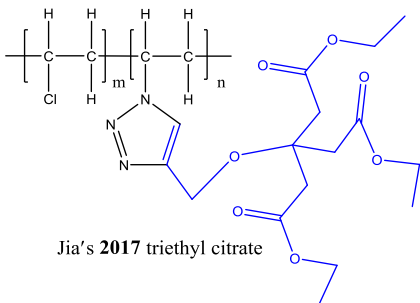
Earla's 2016 phthalate derivative



Navarro's 2010 phthalate-based thiol additive



Yang's 2015 cardanol



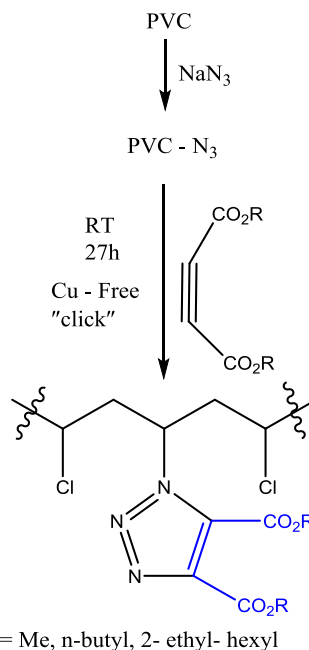
Jia's 2017 triethyl citrate

شکل ۲- PVC نرم شده به روش درونی.

کوون و همکارانش [۲۰] چهار نرم کننده ی پیرانژی واکنش پذیر (REP)<sup>۴</sup> (۲ و ۳- دی نیتروپروپوکسی) متوکسی، پروپ-۱-این-۳- (DNPMP)<sup>۵</sup>، (۲ و ۳- دی نیتروپروپوکسی) متوکسی، بوت-۱-این-۴، پروپ-۲-این-۱-ایل-۴ و ۴- دی نیترو پنتانوات (DNPMB)<sup>۶</sup>، پروپ-۲-این-۱-ایل-۴ و ۴- دی نیترو پنتانوات (PDNP)<sup>۷</sup> و بوت-۳-این-۱-ایل-۴ و ۴- دی نیترو پنتانوات (BDNP)<sup>۸</sup>

- 4- Reactive Energetic Plasticizer(REP)
- 5- 3-((2,2-Dinitropropoxy)Methoxy)Prop-1-Yne
- 6- 4-((2,2-Dinitropropoxy)Methoxy)But-1-Yne
- 7- Prop-2-Yn-1-Yl-4,4-Dinitropentanoate
- 8- But-3-Dn-1-Dl-4,4-Dinitropentanoate

یک ترکیب آلکینی وجود دارد که در زمان اختلاط اجزای پلیمر وارد عمل شده و از طریق واکنش ۱،۳- حلقه زایی به پلیمر متصل می شود. ایرلا و همکارانش [۲۲ و ۲۳] اتصال کووالانسی مشتقات فتالات به زنجیرهای PVC از طریق شیمی کلیک را گزارش کرده اند. شکل (۱) مسیر تهیه PVC اصلاح شده و نرم کردن شیمیایی PVC اصلاح شده به وسیله استر استیلنی را نشان می دهد. همچنین شکل (۲) ساختار شیمیایی چند نمونه PVC اصلاح شده (PVC-N<sub>3</sub>) نرم شده با استفاده از نرم کننده های واکنش پذیر را نشان می دهد. PVC نرم شده به این روش Tg کمتری نسبت به روش های اختلاط فیزیکی نشان می دهد.



R = Me, n-butyl, 2-ethyl- hexyl

شکل ۱- PVC اصلاح شده به روش کووالانسی [۲۴].

در یکی از جدیدترین موارد، از کاردانول بوتیل اتر به عنوان نرم کننده ی واکنش پذیر در PVC استفاده شده است. این نرم کننده، که یک نوع باز مانیخ<sup>۱</sup> است، جایگزین اتم های کلر در PVC می شود و نقش یک نرم کننده ی درونی را بازی می کند [۲۵].

استفاده از نرم کننده های واکنش پذیر در تهیه ی مواد منفجره پلاستیکی (PBX)<sup>۲</sup> و پیشرانه ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نرم کننده ی واکنش پذیر به صورت نرم کننده در تهیه ی مواد منفجره پلاستیکی (PBX)<sup>۳</sup> و پیشرانه ها عمل می کند و از طریق واکنش کلیک به پیش پلیمر متصل می شود؛ و بدین وسیله مشکل مرسوم مهاجرت را حل می کند. بعلاوه در مدت پخت به پیش پلیمر متصل شده و از انعقاد یا مهاجرت نرم کننده جلوگیری می کند. نرم کننده های واکنش پذیر در

- 1- Mannich Base
- 2- Plastic Bonded Explosive(PBE)
- 3- Plastic Bonded Explosive(PBE)

شامل طیف بینی مادون قرمز Nicolet 800 و طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته با Bruker DPX-250 در 250.13MHz برای رزونانس پروتون بود. برای انجام آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) از دستگاه Mettler Toledo DSC1000 استفاده شد. کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC)<sup>۲</sup> با استفاده از دستگاه Agilent GPC 1100 انجام گرفت.

## ۲-۲- تهیه گلیسیدیل نیترات

به یک بالن ته گرد سه دهانه مجهز به مبرد و قیف چکاننده و همزن، ۵۰ ml نیتریک اسید ۶۳٪ و ۳۰/۳ گرم (۰/۳ مول) پتاسیم نیترات افزوده می‌شود. دمای مخلوط واکنش در ۵°C ثابت نگه‌داشته می‌شود. ۹۲/۵ گرم (۱ مول) اپی کلروهیدرین به آرامی در مدت ۳ ساعت و در دمای ۱۰-۵°C به مخلوط داخل بالن اضافه شد. به مخلوط داخل بالن ۱۱۲ گرم محلول سدیم هیدروکسید ۵۰٪ به آرامی در مدت ۳ ساعت در دمای ۵-۰°C افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت یک شب در دمای اتاق باقی‌ماند. لایه‌ی آلی با دی کلرومتان (۲ × ۵۰ ml) استخراج گردید و با آب شسته شد. سپس با متیزیم سولفات بی‌آب خشک گردید. بازه واکنش ۴۷٪ بود [۲۷].

## ۲-۳- تهیه پلی گلیسیدیل نیترات با انتهای متیله شده (MPGN)<sup>۳</sup>

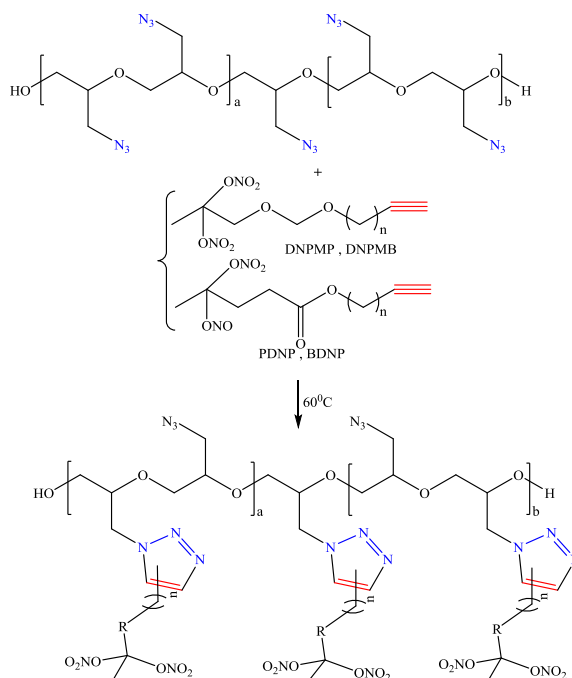
۰/۶۴ گرم (۲۰ میلی مول) متانول و ۰/۷ میلی لیتر (۶/۲۵ میلی مول) BE<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O به یک بالن سه دهانه‌ی مجهز به مبرد و دماسنج اضافه می‌شود. این مخلوط به مدت یک ساعت در دمای (۵°C - ۰) هم زده می‌شود. سپس محلولی از ۱۱/۷۹ گرم (۰/۱ مول) گلیسیدیل نیترات در ۹۰ میلی لیتر دی کل رومتان در مدت ۵ ساعت قطره‌قطره به محلول داخل بالن افزوده می‌شود. مخلوط واکنش مجدداً به مدت یک ساعت در دمای (۵°C - ۰) هم زده می‌شود. در ادامه به مخلوط واکنش ۱۰۰ میلی لیتر محلول سیر شده‌ی NaCl افزوده می‌شود. لایه‌ی آلی از آبی جدا شده و با (۴ × ۱۰۰) میلی لیتر محلول سیر شده‌ی NaHCO<sub>3</sub> شسته و با MgSO<sub>4</sub> خشک می‌گردد. پس از صاف کردن، حلال تبخیر می‌شود. ۷/۵ گرم (۰/۶۰/۵) محصول به دست آمد [۲۸].

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>); δ: 4.51-4.73 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>); 3.42-3.75 (m, 3H, chain -CH<sub>2</sub>O- and -CH- group); 3.36 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>).

## ۲-۴- تهیه ۳- پروپارژیل کربونیل پروپیونیک اسید (PCPA)

۴۱/۵ گرم (۰/۷۴ مول) پروپارژیل الکل، ۴/۱۷ گرم (۱۴۳ میلی مول) DMAP و ۸۵/۷ گرم (۸۵۶ میلی مول) سوکسینیک انیدرید در ۱۰۰ میلی لیتر دی کلرومتان حل شد. این مخلوط به مدت یک شب در دمای

را تهیه کرده و آن‌ها را مطابق با شکل (۳) با استفاده از واکنش کلیک (بدون حضور کاتالیست Cu(I)) با پیش پلیمر GAP واکنش دادند. اثر نرم‌کنندگی نرم‌کننده‌های پراثری واکنش‌پذیر روی پیش پلیمر GAP با اندازه‌گیری گرانی و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) مخلوط دوتایی REP/GAP مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که نرم‌کننده‌های پراثری واکنش‌پذیر به‌طور مؤثری موجب کاهش گرانی و نیز Tg پیش پلیمر GAP می‌شوند.



شکل ۳- واکنش نرم‌کننده‌های واکنش‌پذیر DNPMP, DNPMB, PDNP و BDNP با پیش پلیمر GAP [۲۰].

در این مطالعه یک نرم‌کننده واکنش‌پذیر پراثری جدید سنتز گردید. نرم‌کننده سنتز شده ساختار اولیگومری دارد و محتوی گروه پراثری نیترات است. ساختار نرم‌کننده‌ها به‌وسیله‌ی طیف‌سنجی FTIR و <sup>1</sup>HNMR مورد شناسایی قرار گرفت همچنین با استفاده از تکنیک‌های DSC/TGA و GPC مشخصه‌یابی گردید.

## ۲- بخش تجربی

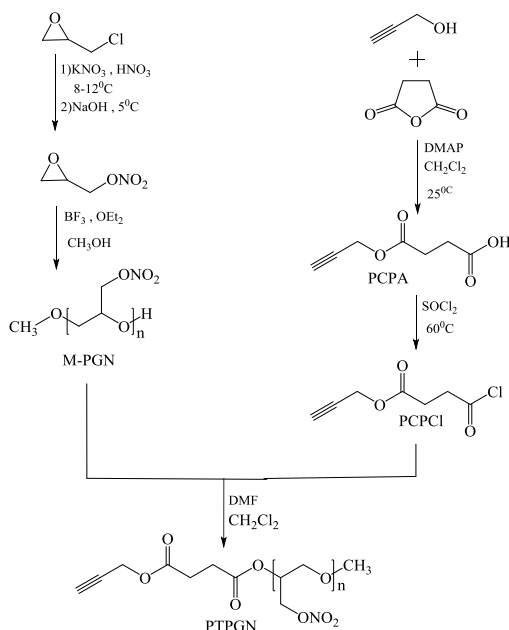
### ۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده شامل: اپی کلروهیدرین (۹۹٪، مرک)، پتاسیم نیترات (۹۹٪، مرک)، نیتریک اسید (۶۷٪، مرک)، سدیم هیدروکسید، سوکسینیک انیدرید (۹۷٪، فلوکا)، پروپارژیل الکل (۹۹٪، آلدریچ)، تیونیل کلراید (۹۹٪، مرک)، متانول (۹۹/۵٪، مرک)، بور تری فلوراید (۵۰٪، مرک)، دی متیل فرمامید. ساختار نرم‌کننده سنتز شده به‌وسیله طیف بینی FTIR و <sup>1</sup>HNMR مورد شناسایی و تأیید قرار گرفت. تجهیزات مورد استفاده برای شناسایی ترکیب‌های سنتز شده

1- Differential Scanning Calorimetry

2- Gel Permeation Chromatography

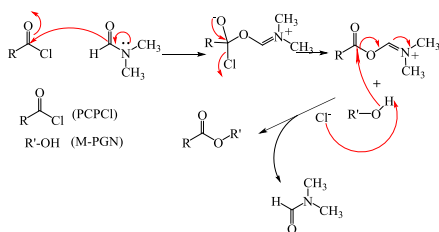
3- Methyl-terminated Poly(Glycidyl Nitrate)



شکل ۴- واکنش های سنتز نرم کننده PTPGN.

### ۲-۳- مکانیسم واکنش تشکیل PTPGN

در مرحله سوم واکنش DMF به عنوان کاتالیست عمل می کند و با حمله ی نوکلئوفیلی توسط اتم اکسیژن به سوکسینیل کلرید، یون کلرید خارج می شود و واکنش ادامه می یابد. این سازوکار در شکل (۵) ارائه شده است.



شکل ۵- مکانیسم واکنش تشکیل PTPGN.

### ۳-۳- مشخصه یابی PTPGN

طیف FT-IR نرم کننده PTPGN در شکل (۶) نشان داده شده است. در این طیف نوار موجود در ناحیه  $3288 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H استیلنی است. پیک  $2091 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{C}\equiv\text{C}$  است. پیک  $1736 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به دو گروه کربونیل است. چون هر دو گروه کربونیل موجود در این ترکیب در ساختار استری شرکت دارند فرکانس جذب آن ها یکسان بوده و پیک جذب آن ها روی هم افتاده است. پیک های جذبی  $1632$  و  $1279 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{ONO}_2$  است و پیک  $1135 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی اتری C-O-C است.

$25^\circ\text{C}$  تحت اتمسفر گاز نیتروژن واکنش داده شد.  $70$  میلی لیتر آب به مخلوط واکنش افزوده شد. فاز آلی جدا شده و سه مرتبه با محلول  $10\%$   $\text{NaHSO}_4$  شستشو داده شد. با  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  خشک شد. پس از تبخیر حلال  $107$  گرم ( $82\%$ ) ماده ی جامد سفید به دست آمد. دمای ذوب جامد حاصل  $52^\circ\text{C}$  بود [۲۹].  
 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $300 \text{ MHz}$ )  $\delta$  2.48 (t, 1H,  $\equiv\text{CH}$ ), 2.62–2.70 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 4.67 (d, 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

### ۲-۵- تهیه ۳- پروپارژیل کربونیل پروپیونیک کلرید (PCPCL)

$30$  گرم ( $192$  میلی مول) از PCPA به یک بالن مجهز به مبرد و جریان گاز نیتروژن افزوده شد. بالن تا دمای  $60^\circ\text{C}$  حرارت داده شد تا اسید ذوب شود.  $45/7$  گرم تیونیل کلراید به آرامی به بالن اضافه شد. مخلوط به مدت  $2$  ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  رفلکس گردید. اضافی تیونیل کلراید به وسیله تبخیر حذف شد. محصول واکنش، یک مایع زردرنگ، با  $95\%$  راندمان بود [۲۹].

### ۲-۶- سنتز نرم کننده پلی گلیسیدیل نیترات با انتهای

#### پروپارژیل (PTPGN)

$3$  گرم ( $4$  میلی مول) از MPGN و  $0/65$  میلی لیتر ( $13$  میلی مول) DMF به  $45$  میلی لیتر دی کلرومتان در یک بالن می ریزیم و بالن در حمام یخ قرار داده می شود. محلول  $6$  میلی مول PCPCL در  $50$  میلی لیتر دی کلرومتان قطره قطره در مدت  $5/0$  ساعت به مخلوط داخل بالن افزوده می شود. مخلوط واکنش به مدت  $11$  ساعت در دمای اتاق هم رده می شود. سپس چندین مرتبه با آب شسته می شود. لایه آلی با  $\text{MgSO}_4$  خشک می گردد. پس از صاف کردن و تبخیر حلال  $3$  گرم ( $74\%$ ) محصول زرد کم رنگ به دست آمد.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $250 \text{ MHz}$ )  $\delta$  2.51 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.68 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.37 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.45 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.7 (d, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.5 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), 4.7 (s, 2H,  $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ ), 4.95 (m, 1H,  $\text{OCH}(\text{CH}_2)$ ).

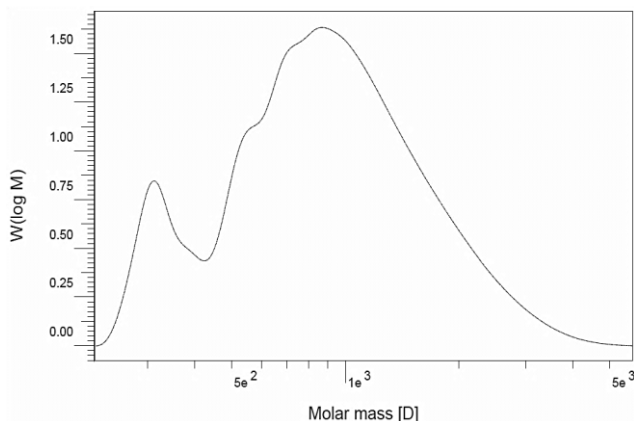
### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۲- واکنش تهیه PTPGN

نرم کننده ی PTPGN در سه مرحله سنتز گردید. مرحله اول شامل تهیه ی PGN متبله شده (MPGN) بود. در این مرحله ابتدا اپی کلرو هیدرین به گلیسیدیل نیترات تبدیل شد. سپس در جریان یک واکنش پلیمریزاسیون حلقه گشا و در حضور کاتالیست  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  و متانول به عنوان آغازگر اولیگومر PGN متبله شده تهیه شد. نسبت آغازگر به مونمر  $1$  به  $5$  بود.

در مرحله دوم ترکیب PCPCL (پروپ-۲-این-۱-ایل-۴-کلرو-۴-اکسو بوتانوات) تهیه شد.

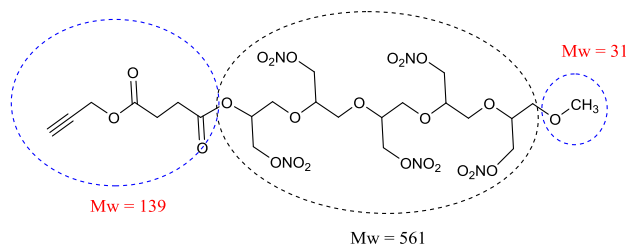
در مرحله سوم از واکنش MPGN و PCPCL در حضور کاتالیست DMF نرم کننده ی مورد نظر که ساختار اولیگومری دارد، تهیه گردید (شکل ۴).



شکل ۸- کروماتوگرام GPC نرم کننده PTPGN.

### ۳-۵- محاسبه تعداد واحد تکراری

نرم کننده سنتز شده ساختار اولیگومری دارد و دامنه‌ای از اولیگومرهای با واحدهای تکراری مختلف را در برمی‌گیرد. بنابراین مقداری را که برای GPC برای Mn می‌دهد میانگین جرم مولکولی مولکول‌های تشکیل شده است. بنابراین با استفاده از جرم مولکولی میانگین نرم کننده و جرم مولکولی واحد تکراری (Ru) میانگین شمار واحدهای تکراری را می‌توان محاسبه کرد (شکل ۹).



شکل ۹- محاسبه شمار واحد تکراری نرم کننده PTPGN.

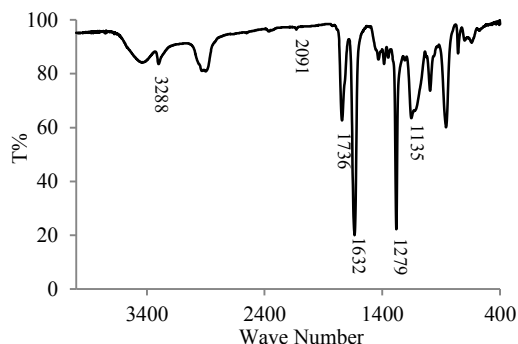
$$Mw(Ru) = 119 \text{ g/mol}$$

$$Ru.N = (731 - 170) \div 119 = 4/7 \approx 5$$

همان‌طور که مشاهده می‌شود میانگین شمار واحدهای تکراری در نرم کننده تقریباً ۵ است بنابراین نرم کننده‌ی سنتز شده یک اولیگومر بر پایه‌ی PGN است.

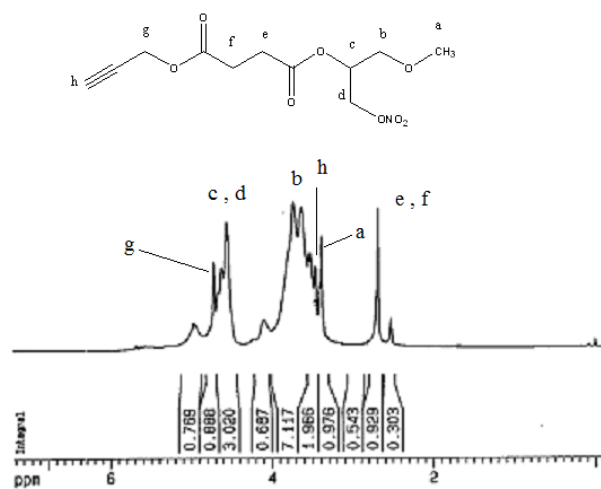
### ۳-۶- اندازه‌گیری چگالی نرم کننده PTPGN

در مواد پرنرزی چگالی ماده یک خاصیت بسیار مهم در کارایی آن محسوب می‌شود. نرم کننده پس از بایندر مهم‌ترین جزء یک سوخت به حساب می‌آید. لذا مشخصه‌های نرم کننده از جمله چگالی آن برای ارتقاء مشخصه‌های سوخت مهم است. در نرم کننده‌های پرنرزی با افزودن گروه نیترو، چگالی نرم کننده افزایش می‌یابد. چگالی نرم کننده با استفاده از پیکنومتر اندازه‌گیری شد و مقدار آن  $1/449 \text{ g/cm}^3$  بود.



شکل ۶- طیف FT-IR نرم کننده PTPGN.

طیف  $^1\text{H-NMR}$  نرم کننده‌ی PTPGN در شکل (۷) نشان داده شده است.

شکل ۷- طیف  $^1\text{H-NMR}$  نرم کننده PTPGN.

### ۳-۴- تعیین جرم مولکولی نرم کننده

اندازه‌گیری Mn و Mw نرم کننده با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) انجام گرفت. ویژگی‌های ساختاری نرم کننده همچون وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و غیره به‌طور خلاصه در جدول (۱) آورده شده است.

کروماتوگرام GPC نرم کننده در شکل (۸) نشان داده شده است. همان‌طور که در این کروماتوگرام مشاهده می‌شود یک پیک کوچک در سمت چپ اصلی وجود دارد که به شانه پیک اصلی است و با توجه به جرم مولی که نشان می‌دهد به اولیگومرهایی مربوط می‌شود که در ساختار آن‌ها یک واحد تکراری وجود دارد.

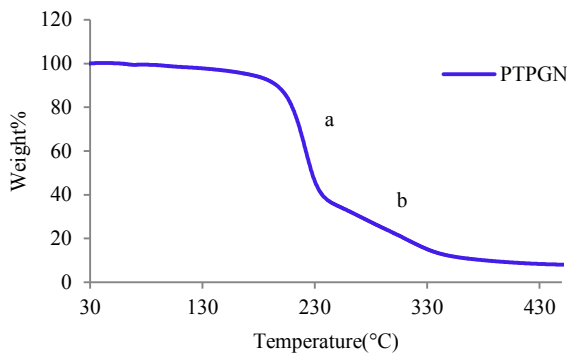
جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری نرم کننده PTPGN.

جرم مولکولی	PDI	Mz	Mw	Mn
	مقدار	۱/۴	۱۴۳۱	۱۰۲۸

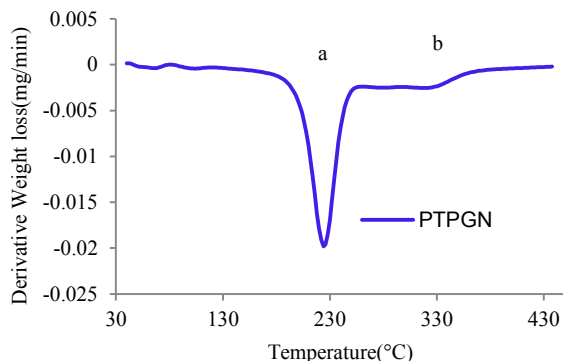
۷-۳- آنالیز حرارتی نرم کننده PTPGN

۱-۷-۳- اندازه گیری دمای انتقال شیشه‌ای

یکی از ویژگی‌های یک نرم کننده‌ی بهینه و مطلوب داشتن دمای انتقال شیشه‌ای پایین است. چون دمای انتقال شیشه‌ای پایین در نرم کننده باعث پایین آمدن Tg بایندر می‌شود و در نتیجه فرایند پذیری آن بهبود پیدا می‌کند. آنالیز حرارتی نرم کننده در دمای پایین انجام شد. گرمانگاشت آن در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل پیدا است دمای انتقال شیشه‌ای نرم کننده ۶۶/۵°C- است.



شکل ۱۱- نمودار TGA نرم کننده‌ی PTPGN.



شکل ۱۲- منحنی DTG نرم کننده‌ی PTPGN.

جدول ۲- داده های TGA, DTG و DSC نرم کننده PTPGN.

نمونه	Td(°C)	Tp1(°C)	Tp2(°C)	Tg(°C)	Hd(J/g)Δ
PTPGN	۱۷۰	۲۲۴	۳۰۷	-۶۶/۵	-۱۲۵۲

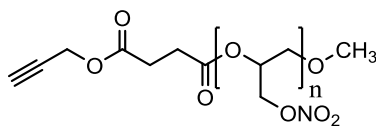
۸-۳- محاسبه موازنه اکسیژن

یکی از ویژگی‌های بهینه و مطلوب برای یک نرم کننده داشتن موازنه‌ی اکسیژن بالا است. درصد موازنه‌ی اکسیژن نرم کننده از معادله‌ی (۱) محاسبه شد [۳۲].

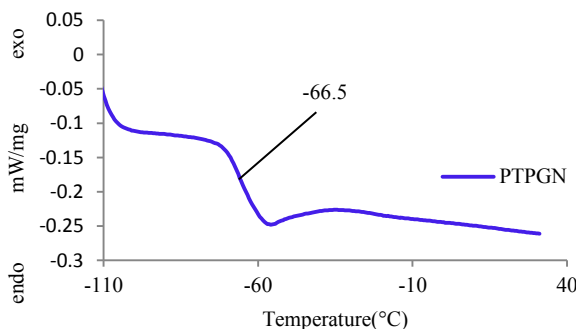
$$\% \text{ oxygen balance} = \frac{-1600(2x + \frac{y}{2} - z)}{\text{mol.wt}} \quad (1)$$

در این معادله x, y و z به ترتیب شمار اتم‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن است.

در جدول (۳) درصد موازنه‌ی اکسیژن اولیگومرهای تشکیل شده در جریان سنتز نرم کننده PTPGN با در نظر گرفتن فرمول ساختاری اولیگومر (شکل ۱۳) ارائه شده است.



شکل ۱۳- فرمول ساختاری نرم کننده‌ی PTPGN.



شکل ۱۰- گرمانگاشت DSC نرم کننده PTPGN.

۲-۷-۳- آنالیز حرارتی نرم کننده

آنالیز حرارتی ابزاری است که اغلب در مواد پراثری استفاده می‌شود. تجزیه‌ی حرارتی می‌تواند با پارامترهای مهم کارایی پیشراندها مانند گرمای انفجار، سرعت انفجار و انرژی انفجار ارتباط داشته باشد [۳۰] و [۳۱]. بنابراین فهم فرایند تجزیه‌ی حرارتی نرم کننده سنتزی که قابل استفاده در پیشراندها و مواد منفجره پلاستیکی باشد، ضروری و مهم است.

شکل (۱۱) نمودار گرما نگاشت TGA نرم کننده‌ی PTPGN را با سرعت گرمایش ۲۰°C/min نشان می‌دهد. در منحنی TGA نرم کننده دو مرحله‌ی از دست دادن وزن مشاهده می‌شود. مرحله‌ی اول (a) در دمای ۱۷۰°C شروع و در دمای ۲۳۰°C پایان می‌پذیرد که نشان می‌دهد این نرم کننده پایداری حرارتی خوبی دارد. این مرحله مربوط به تجزیه‌ی گروه نیترات (ONO2) است. مرحله‌ی دوم (b) مربوط به تجزیه‌ی اسکلت اتری می‌شود که در دمای بین ۲۴۰°C تا ۳۵۰°C انجام می‌گیرد. این دو مرحله‌ی از دست دادن وزن در گرمانگاشت DTG به روشنی مشاهده می‌شود (شکل ۱۲).

از تجزیه‌ی حرارتی نرم کننده‌ی بر پایه‌ی PGN فرآورده‌های گازی CH2O, C2H4O و N2O تشکیل می‌شود.

جدول (۲) داده‌های حرارتی شامل دمای تخریب حرارتی (Td)، دمای پیک تخریب حرارتی (Tp1 و Tp2) و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) و آنتالپی تخریب (ΔHd) را به طور خلاصه ارائه می‌کند.

را با پیش پلیمر GAP واکنش داده شده و تاثیر آن را روی خواص فیزیکی و حرارتی بایندر بررسی خواهد شد.

### مراجع

- [1]. Provatas, A. "Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations-A Review of Recent Advances"; Defence Science and Technology Organisation: Australia, 2000, 22.
- [2]. Kerber, M.; Vinogradov, V.; Golovkin, G. "Polymeric Composite Materials: Structure, Properties, and Technology"; by AA Berlin (Pro fessiya, St. Petersburg, 2008)[in Russian] 2008, 560.
- [3]. Letcher, T. M. "Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues"; Amsterdam; Boston: Elsevier, 2007, 397.
- [4]. Kohga, M. "From Cross- linking to Plasticization-Characterization of Glycerin/HTPB Blends"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2009, 34, 436-443.
- [5]. Sears, J. K.; Darby, J. R. "The Technology of Plasticizers"; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1982, 20, 459- 459.
- [6]. Wypych, G. "Hand book of Plasticizers"; Chem Tec Publishing, 2004, 27.
- [7]. Agrawal, J. P.; Hodgson, R. "Organic Chemistry of Explosives" ; John Wiley & Sons: 2007, 15-16.
- [8]. Abou- Rachid, H.; Lussier, L. S.; Ringuette, S.; Lafleur- Lambert, X.; Jaidann, M.; Brisson, J. "On the Correlation between Miscibility and Solubility Properties of Energetic Plasticizers/Polymer Blends: Modeling and Simulation Studies" ; Propellants, Explos., Pyrotech. 2008, 33, 301-310.
- [9]. Kumari, D.; Balakshe, R.; Banerjee, S.; Singh, H. "Energetic Plasticizers for Gun & Rocket Propellants"; Rev. J. Chem. 2012, 2 , 240-262.
- [10]. Provatas, A. "Energetic Plasticizer Migration Studies"; Energ. Mater. 2003, 21, 237-245.
- [11]. Marcilla, A.; Garcia, S.; Garcia-Quesada, J. "Migrability of PVC Plasticizers"; Polym. Test. 2008, 27, 221-233.
- [12]. Hakkarainen, M. "Migration of Monomeric and Polymeric PVC Plasticizers. In Chromatography for Sustainable Polymeric Materials"; Adv. Polym. Sci. 2008, 211, 159-185.
- [13]. Zhou, Y.; Long, X.; Wei, X. "Theoretical Study on the Diffusive Transport of 2, 4, 6-Trinitrotoluene in Polymer-Bonded Explosive"; J. Mol. Model. 2011, 17, 3015-3019.
- [14]. Gottlieb, L.; Bar, S. "Migration of Plasticizer between Bonded Propellant Interfaces"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2003, 28, 12-17.
- [15]. Yang, B.; Bai, Y.; Cao, Y. "Effects of Inorganic Nano-Particles on Plasticizers Migration of Flexible PVC"; J. Appl. Polym. Sci. 2010, 115, 2178-2182.
- [16]. Immergut, E. H.; Mark, H. F. "Plasticization and Plasticizer Processes:Principles of Plasticization."; ACS Publications: 1965, 48, 1-26.
- [17]. Shee, S. K.; Reddy, S. T.; Athar, J.; Sikder, A. K.; Talawar, M.; Banerjee, S.; Khan, M. A. S. "Probing the Compatibility of Energetic Binder Poly-Glycidyl Nitrate with Energetic Plasticizers: Thermal, Rheological and DFT Studies"; RSC Adv. 2015, 5, 101297-101308.
- [18]. Drees, D.; Löffel, D.; Messmer, A.; Schmid, K. "Synthesis and Characterization of Azido Plasticizer" ; Propellants, Explos., Pyrotech. 1999, 24, 159-162.
- [19]. Yang, J.; Gong, X.; Wang, G. "A Promising Azido Nitrate Ester Plasticizer for Propellant"; Comput. Mater.Sci.2015, 110, 71-76.

جدول ۳- درصد موازنه‌ی اکسیژن اولیگومرها برحسب واحد تکراری.

ردیف	فرمول مولکولی	فرمول ساختاری	وزن مولکولی	OB%
۱	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>8</sub>	n = ۱	۲۸۹	-۱۱۹/۰۳
۲	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	n = ۲	۴۰۸	-۱۰۱/۹۶
۳	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>16</sub>	n = ۳	۵۲۷	-۹۲/۶
۴	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	n = ۴	۶۴۶	-۸۶/۶۹
۵	C <sub>23</sub> H <sub>35</sub> N <sub>5</sub> O <sub>24</sub>	n = ۵	۷۶۵	-۸۲/۶۱
۶	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>28</sub>	n = ۶	۸۸۴	-۷۹/۶۴
۷	C <sub>29</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>32</sub>	n = ۷	۱۰۰۳	-۷۷/۳۷
۸	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> N <sub>8</sub> O <sub>36</sub>	n = ۸	۱۱۲۲	-۷۵/۶
۹	C <sub>35</sub> H <sub>55</sub> N <sub>9</sub> O <sub>40</sub>	n = ۹	۱۲۴۱	-۷۴/۱۳
۱۰	C <sub>38</sub> H <sub>60</sub> N <sub>10</sub> O <sub>44</sub>	n = ۱۰	۱۳۶۰	-۷۲/۹۴

یکی از ویژگی‌های یک نرم‌کننده‌ی داشتن موازنه‌ی اکسیژن پهنه است. همان‌طور که از داده‌های جدول پیدا است با افزایش شمار واحدهای تکراری در ساختار نرم‌کننده درصد موازنه‌ی اکسیژن افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش هر واحد تکراری یک گروه نیترات زیاد شده و به شمار اتم‌های اکسیژن سه‌اتم افزوده می‌شود. با توجه به این که میانگین شمار واحدهای تکراری در نرم‌کننده‌ی سنتز شده تقریباً ۵ است درصد موازنه‌ی اکسیژن آن ۸۲/۶۱- می‌باشد. گروه‌های نیترات به علت داشتن اتم‌های اکسیژن باعث افزایش موازنه‌ی اکسیژن می‌شوند. از طرف دیگر با افزایش گروه‌های پرنرزی حساسیت نرم‌کننده به ضربه افزایش می‌یابد. بنابراین در سنتز این نرم‌کننده نسبت آغازگر به منومر به‌گونه‌ای انتخاب شد تا بین موازنه‌ی اکسیژن و حساسیت نرم‌کننده توازن برقرار شود.

### ۴- نتیجه‌گیری

نرم‌کننده‌ی پلی گلیسیدیل نیترات با انتهای پروپارژیل (PTPGN)، یک نرم‌کننده‌ی واکنش‌پذیر پرنرزی است که در دو مرحله سنتز گردید. در مرحله اول پلی گلیسیدیل نیترات متیله شده MPGPN و آسیل کلراید PCPCI سنتز گردید. سپس این دو ترکیب در حضور کاتالیست DMF باهم واکنش داده شد و نرم‌کننده‌ی PTPGN به دست آمد. ساختار نرم‌کننده با کمک فن‌های FTIR و <sup>1</sup>HNMR شناسایی گردید. دمای انتقال شیشه‌ای و جرم مولکولی به ترتیب بوسیله‌ی DSC و GPC تعیین شد. نرم‌کننده سنتز شده ساختار اولیگومری دارد که یکی از ویژگی‌های مثبت آن محسوب می‌شود. این نرم‌کننده می‌تواند از طریق واکنش کلیک با بایندهای محتوی گروه آزید واکنش دهد و به علت داشتن گروه پرنرزی نیترات موجب افزایش کارایی انرژی، افزایش موازنه‌ی اکسیژن و اصلاح خواص بایندر گردد. در ادامه این نرم‌کننده



- [26]. Kwon, Y. H.; Kim, J. S.; Lee, B. J.; Bae, I. J. "Ether-based Reactive Plasticizer for Plastic Bonded Explosives"; US Patent 0,031,593, 2014.
- [27]. Shee, S. K.; Reddy, S. T.; Athar, J.; Sikder, A. K.; Talawar, M.; Banerjee, S.; Khan, M. A. S. "Probing the Compatibility of Energetic Binder Poly-Glycidyl Nitrate with Energetic Plasticizers: Thermal, Rheological and DFT Studies"; RSC Adv. 2015, 5, 101297-101308.
- [28]. Gong, W.; Jin, B.; Peng, R.; Deng, N.; Zheng, R.; Chu, S. "Synthesis and Characterization of [60] Fullerene-Poly (Glycidyl Nitrate) and its Thermal Decomposition"; Ind Eng. Chem. Res. 2015, 54, 2613-2618.
- [29]. Wang, J.-H.; Altukhov, O.; Cheng, C.-C.; Chang, F.-C.; Kuo, S.-W. "Supramolecular Structures of Uracil-Functionalized PEG with Multi-Diamidopyridine POSS through Complementary Hydrogen Bonding Interactions" Soft Matter. 2013, 9, 5196-5206.
- [30]. Herder, G.; Weterings, F.; de Klerk, W. "Mechanical analysis on rocket propellants"; J. Therm. Anal. Calorim. 2003, 72, 921-929.
- [31]. Earla, A.; Braslau, R. "Covalently Linked Plasticizers: Triazole Analogues of Phthalate Plasticizers Prepared by Mild Copper-Free "Click" Reactions with Azide- Functionalized PVC"; Macromol. Rapid Commun. 2014, 35, 666-671.
- [32]. Urbanski, T.; S. K. Vasudena. "Explosions B and Explosive: Fundamental Aspects"; J. SCIENT. IND. RES., 1981, 40, 512-519.
- [20]. Ma, M.; Shen, Y.; Kwon, Y.; Chung, C.; Kim, J. S. "Reactive Energetic Plasticizers for Energetic Polyurethane Binders Prepared via Simultaneous Huisgen Azide- Alkyne Cycloaddition and Polyurethane Reaction"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2016, 41, 746-756.
- [21]. Navarro, R.; Pérez Perrino, M.; Gómez Tardajos, M.; Reinecke, H. "Plasticization with Suppressed Migration, Macromolecules"; Macromolecules. 2010, 43, 2377-2381.
- [22]. Earla, A.; Li, L.; Costanzo, P.; Braslau, R. "Phthalate Plasticizers Covalently Linked to PVC Via Copper-Free or Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloadditions"; Polymer. 2017, 109, 1-12.
- [23]. Earla, A.; Braslau, R. "Covalently Linked Plasticizers: Triazole Analogues of Phthalate Plasticizers Prepared by Mild Copper-Free "Click" Reactions with Azide- Functionalized PVC"; Macromol. Rapid Commun. 2014, 35, 666-671.
- [24]. Krabbendam-La Haye, E.; De Klerk, W.; Miszczak, M.; Szymanowski, J. "Compatibility Testing of Energetic Materials at TNO-PML and MIAT"; J. Therm. Anal. Calorim. 2003, 72, 931-942.
- [25]. Jia, P.; Hu, L. h.; Shang, Q.; Wang, R.; Zhang, M.; Zhou, Y. "Self-Plasticization of PVC Materials Via Chemical Modification of Mannich base of Cardanol Butyl Ether"; ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, 5, 6665-6673