

## سنتز و مشخصه‌یابی کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF و بررسی خواص الاستومرهای پلی یورتانی بر پایه آن

مصطفی چیدری<sup>۱</sup>، یدالله بیات<sup>۲\*</sup>

۱- دکتری، ۲- استناد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۷/۷/۲۳، تاریخ پذیرش: ۹۷/۹/۱۲)

### چکیده

در این تحقیق خواص مکانیکی و حرارتی GAP به واسطه کوپلیمر کردن آن با پلی تتراهیدروفوران اصلاح شده است. کوپلیمر سه دسته‌ای پرانرژی جدید با استفاده از ۴و۱- بوتان دی ال به‌عنوان آغازگر و روش پلیمری شدن کاتیونی حلقه‌گشا با استفاده از مونومر اپی کلروهیدرین و در حضور بور تری فلوراید اترات به‌عنوان کاتالیست سنتز شد. تشکیل کوپلیمر سه دسته‌ای پلی تتراهیدروفوران- پلی گلیسیدیل آزید - پلی تتراهیدروفوران با استفاده از  $^{13}\text{CNMR}$ ,  $^1\text{HNMR}$ , GPC و IR تأیید شد. بررسی رفتار حرارتی کوپلیمر سنتز شده نشان دهنده افزایش پایداری حرارتی و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر سنتز شده نسبت به GAP است. سازگاری نرم‌کننده‌های BTTN, TMETN, BuNENA با کوپلیمر سنتز شده بررسی شد. همچنین خواص مکانیکی الاستومرهای بر پایه کوپلیمر سنتز شده بررسی شد.

**واژه‌های کلیدی:** پلی یورتان، بایندر، پلی گلیسیدیل آزید، نرم‌کننده پرانرژی، پخت، سازگاری.

## Investigation of the Properties of Polyurethane Elastomer Based on Synthesis and Characterization of PTHF-GAP-PTHF Triblock Copolymer

M. Chizari, Y. Bayat\*

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 10/15/2018, Accepted: 12/13/2018)

### Abstract

In the present study, the improvement of the mechanical and thermal properties of GAP by its copolymerization with polytetrahydrofuran is investigated. New energetic triblock copolymer was synthesized using 1, 4-Butanediol as initiator and cation ring polymerization method using epichlorohydrin. Also, tetrahydrofuran monomers is used in the presence of Boron trifluoride as catalyst. The triblock copolymer was characterized by GPC,  $^{13}\text{CNMR}$ ,  $^1\text{HNMR}$ , IR. The thermal behavior of the synthesized copolymer showed the increase in thermal stability and the reduction in glass transition temperature of the copolymer compared to GAP. Compatibility of energetic plasticizers on copolymer was also studied. In addition, the mechanical properties of elastomers based on the synthesized copolymer were studied.

**Keywords:** Polyurethane, Binder, Glycidyl Azide Polymer, Energetic Plasticizer, Curing, Compatibility.

\* Corresponding Author E-mail: y\_bayat@mut.ac.ir

## ۱- مقدمه

GAP با ساختار نرم و آمورف با پلیمری دارای ساختار کریستالی و سفت می‌تواند راه حل ساده‌ای برای بهبود دادن خواص مکانیکی GAP باشد [۱۱-۱۳]. تا به امروز پلیمرهای مختلفی بر پایه GAP به‌منظور بهبود خواص آن‌ها تهیه شده که شامل کوپلیمر کردن آن با استفاده از پلی‌بوتادی‌ان، پلی‌کاپرولاکتون و تتراهیدروفوران است [۱۶-۱۴].

پلی تتراهیدروفوران پلیمری با اسکلت اتری و داری گروه هیدروکسیل انتهایی است. این پلیمر از پلیمراسیون تتراهیدروفوران تهیه می‌شود. این پلیمر در دمای محیط جامد و اکسی سفید رنگ بوده که در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  گراد ذوب شده (به وزن مولکولی بستگی دارد) تبدیل به مایع شفاف بی رنگ می‌شود.

این پلیمر زمانی مفید خواهد شد که به‌عنوان بخش نرم در الاستومرهای یورتانی و استری استفاده شود. گروه هیدروکسیل انتهایی نوع اول این پلیمر می‌تواند با گروه‌های عاملی دیگری مانند اسید یا ایزوسیانات وارد واکنش شود. این پیش پلیمر در لوازم زندگی روزمره ما آمیخته شده است مانند استفاده آن در کفش، جوارب، کف پوش، لوازم آشپزخانه و غیره. بیشترین مزایای این پلیمر به‌عنوان بخش نرم در الاستومرهای ساخته شده از آن عبارت‌اند از: خواص مکانیکی خوب و حالت ارتجاعی بالا، انعطاف پذیری خوب در دمای پایین، مقاومت خوب در مقابل هیدرولیز شدن، فرایند پذیری آسان الاستومری‌های تهیه شده از آن، مقاومت کششی بالا، مقاومت بالا در مقابل اکسید شدن را می‌توان نام برد [۱۷-۱۹].

در این پروژه سنتز کوپلیمر با استفاده از اپی کلروهیدرین و تتراهیدروفوران به‌عنوان مونومر و  $\omega$ -۱ بوتان دی ال به‌عنوان آغازگر و کاتالیست بور تری فلوراید اترات انجام شد. بعد از سنتز کوپلیمر خواص آن از جمله دمای انتقال شیشه‌ای، گرانیروی و جرم مولکولی مطالعه شده و کوپلیمر با استفاده از FT-IR, GPC,  $^{13}\text{C}$ NMR,  $^1\text{H}$ NMR مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. سازگاری سه نرم‌کننده پرنرژتی BuNENA, TMETN و BTTN با کوپلیمر سنتز شده با استفاده از مطالعه دمای انتقال شیشه‌ای و گرانیروی بررسی شد. الاستومرهای پلی یورتانی کوپلیمر سنتزی نیز با استفاده از عوامل پخت N100 و IPDI و نرم‌کننده‌های BuNENA, TMETN و BTTN تهیه و خواص مکانیکی آن‌ها با استفاده از آزمایش کشش ارزیابی شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد مورد استفاده شامل: اپی کلروهیدرین (۹۹٪)، تتراهیدروفوران،  $\omega$ -۱ بوتان دی ال، بور تری فلوراید اترات (۵۰٪)، دی بوتیل تین دی لورات، دی متیل فرمامید، منیزیم سولفات و سدیم آزید از شرکت

بایندر پلیمری است که برای نگه داشتن اجزای جداگانه فرمولاسیون پیش‌رانه به کار می‌رود. پلیمرها معمولاً برای ارتقای خواص مکانیکی در مواد پرنرژتی و افزایش مقاومت آن‌ها به ضربه، اصطکاک و گرما به‌واسطه ایجاد ماتریس محافظ در اطراف آن‌ها استفاده می‌شود [۱]. بایندرها را می‌توان از نظر محتوای انرژتی یا خواص مکانیکی بررسی کرد. بایندرها از لحاظ محتوای انرژتی به دو دسته کلی: بایندرها ی خنثی و پرنرژتی طبقه‌بندی می‌شوند [۲].

بایندرها ی خنثی نسبت به بایندرها ی پرنرژتی خواص مکانیکی مطلوب‌تری دارند. روش‌های تهیه بایندرها ی پرنرژتی پر هزینه است اما این بایندرها دارای ایمنی بالاتری نسبت به بایندر خنثی هستند. زیرا افزایش میزان جامدات به‌ویژه عوامل اکسید کننده باعث کاهش ایمنی نسبت به محرک‌ها می‌شود. بنابراین استفاده از بایندرها ی پرنرژتی به جای بایندرها ی خنثی به دلیل استفاده از مقادیر کمتر عوامل اکسید کننده باعث افزایش ایمنی بدون کاهش میزان عملکرد پیش‌رانه می‌شود [۳].

بایندرها ی پرنرژتی میزان انرژتی ذاتی بالایی دارند. عدم مهاجرت نرم‌کننده‌های انرژتی‌زا در حضور بایندر پرنرژتی (زیرا هم بایندر پرنرژتی و هم نرم‌کننده قطبی هستند) نیز از مزایای آن‌ها محسوب می‌شود. از بین بایندرها ی پرنرژتی<sup>۱</sup>، پلی گلیسیدیل آزید (GAP)<sup>۲</sup> مهم‌تر و با اهمیت‌تر از همه به نظر می‌رسد. در واقع GAP، پلیمری مایع با وزن مولکولی حدود ۲۰۰۰ برای گرید بایندر و با وزن مولکولی حدود ۵۰۰ و انتهای آزیدی (GAPA) برای کاربری نرم‌کننده، دارای گروه عاملی هیدروکسیل انتهایی است و قادر است با گروه‌های ایزوسیانات وارد واکنش شده و پخت گردد [۴-۶]. وجود گروه‌های آزید و متیل در طول زنجیر اصلی ساختار پلیمر موجب افزایش محتوای انرژتی این ترکیب می‌گردد. GAP به دلیل ساختار شیمیایی خود قادر است یک سامانه بایندر-نرم‌کننده همسانی ارائه نماید و با ایزوسیانات‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها وارد واکنش شده و تولید پلی یورتان پرنرژتی نماید. این ترکیب به نسبت غیر حساس و از نظر حرارتی پایدار است و می‌تواند بدون حضور اکسید کننده با دما و فشار بالایی بسوزد و قادر است با اکسید کننده‌هایی نظیر آمونیوم نیترات (به‌جای آمونیوم پرکلرات) تولید پیش‌رانه‌های پاکیزه و عاری از کلر و غیر قابل ردیابی نماید [۷-۱۰].

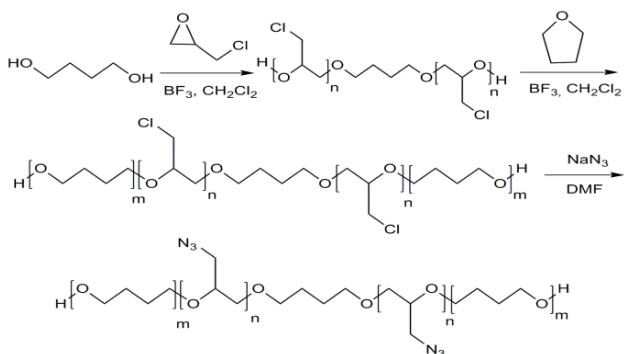
در ساختار GAP، یک گروه جانبی آزیدی است که انعطاف پذیری این پلیمر را در دماهای پایین کاهش می‌دهد. بنابراین در فرمولاسیون این پیش‌رانه‌ها مقدار نرم‌کننده زیادی لازم است. همچنین پیش‌رانه‌های بر پایه GAP خواص مکانیکی خوبی از خود نشان نمی‌دهند. کوپلیمر کردن

3- Gel Permeation Chromatography

1- Energetic  
2- Glycidyl Azide Polymer

۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان حل شده و با ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر شسته شد، در انتها از منیزیم سولفات برای خشک کردن نمونه استفاده و سپس از کاغذ صافی برای جدا کردن آن از پلیمر استفاده شد، حلال نیز در فشار کاهش یافته جدا شد. مقدار ۱۲/۷۵ گرم PTHF-GAP-PTHF به دست آمد (راندمان ۸۵ درصد). شمایی از واکنش نیز در شکل (۱) آورده شده است.

GPC analysis:  $M_n = 1613$ ,  $M_w = 3703 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_z = 5388 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $PDI = 1.45$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (ppm):  $\delta = 3.4$ ,  $\delta = 3.7$ ,  $\delta = 1.6$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (ppm):  $\delta = 78.6$ ,  $\delta = 70$ ,  $\delta = 5$ ,  $\delta = 51$ ,  $\delta = 27$ ; FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3440, 2943, 2866, 2700, 1100 cm.



شکل ۱- شمایی سنتز کوپلیمر PTHF-GAP-PTHF.

### ۲-۳- سنتز پلی یورتان‌های PTHF-GAP-PTHF

جهت بررسی خواص مکانیکی کوپلیمر، نمونه‌ها مطابق با استاندارد D638 تهیه شدند. در این روش ابتدا ۳ گرم از کوپلیمر در درون بالن ۲۵ میلی لیتری ریخته شد و جهت خشک کردن نمونه تا  $70^\circ\text{C}$  حرارت داده شد و طی ۳۰ دقیقه تحت خلأ قرار گرفت. سپس مقادیر مشخص از عوامل پخت (IPDI: ۵۰٪، N100: ۵۰٪) با نسبت  $R(\sum NCO/\sum OH) = 1$  به بالن اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۱۰ دقیقه دیگر تحت خلأ قرار گرفت، سپس ۰/۱ گرم کاتالیزگر TPB به درون بالن اضافه شد و بعد از ۲ تا ۳ دقیقه هواگیری به درون قالب‌های تهیه شده ریخته‌گری شد. در مواردی که از نرم‌کننده استفاده شده بود، بعد از مرحله اول مقدار ۲۰ درصد وزنی از نرم‌کننده نسبت به وزن کوپلیمر به درون بالن اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه دیگر تحت خلأ قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳- شناسایی محصول

شکل (۲) نشان دهنده طیف FT-IR دو نوع پلیمر است که در مورد PTHF-PECH-PTHF پیک مشاهده شده در  $1748 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی گروه کلر (Cl-), پیک‌های  $1130 \text{ cm}^{-1}$  و  $1250 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی C-O و پیک‌های مشاهده شده در ناحیه  $2866$  و  $2943 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی متقارن و نامتقارن  $\text{CH}_2$  است، در نهایت پیک په‌ن در ناحیه  $3440 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند ارتعاشی OH- بوده که در انتهای پلیمر وجود دارد. همچنین شکل (۲)

مرکب ۱ و دی کلرومتان از شرکت مجللی خریداری گردید. در آزمایشگاه سنتز شد [۲۰]. سه نوع نرم‌کننده پرنرژ BuNENA، TMETN و BTTN نیز در آزمایشگاه سنتز شد [۲۱-۲۳]. تجهیزات مورد استفاده برای شناسایی ترکیب‌های سنتز شده شامل طیف بینی مادون قرمز Nicolet 800 و طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته به‌وسیله Bruker DPX-250 در 250MHz بود. برای انجام آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و دستگاه آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) از دستگاه PerkinElmer، STA 6000 استفاده شد. کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) با استفاده از دستگاه Agilent GPC 1100 و با استفاده از حلال تتراهیدروفوران انجام گرفت. گرانیوی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Physica MCR 300 (Germany) تعیین شد. نمونه‌ها برای آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM D-638 به صورت دمبلی شکل درآمد. با سرعت ۵۰ mm/min و با استفاده از دستگاه HIVA 200 تحت آزمون کشش قرار گرفت.

### ۲-۲- سنتز کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF

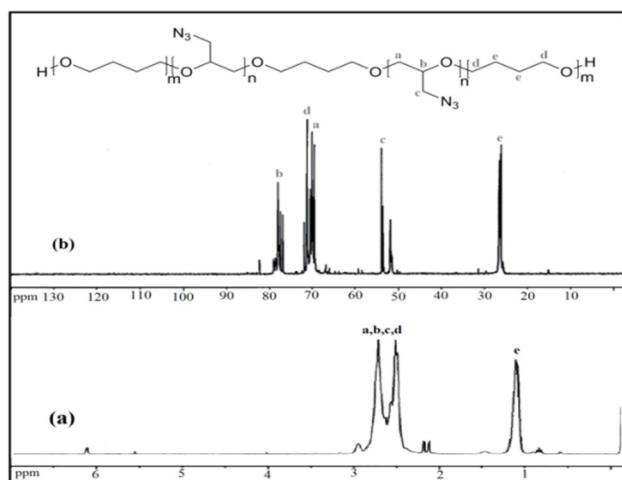
به یک بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به دماسنج، مبرد و نیتروژن مقدار ۰/۷۶ گرم ۴،۱- بوتان دی ال، ۴۰ میلی لیتر دی کلرومتان ۱ میلی لیتر کاتالیست بورتری فلئوریداترات اضافه شد. مخلوط به مدت یک ساعت در دمای محیط هم خورد سپس ظرف واکنش در داخل حمام آب و یخ در دمای صفر درجه سلسیوس قرار داده شد. ۱۳ گرم اپی کلرو هیدرین در مدت زمان ۳ ساعت قطره‌قطره به مخلوط اضافه شد. پس از اتمام افزوده شدن اپی کلرو هیدرین مخلوط به مدت ۲ ساعت هم خورد. سپس ۱۱ گرم تتراهیدروفوران در مدت زمان ۳ ساعت قطره‌قطره اضافه شد. پس از اتمام افزوده شدن تتراهیدروفوران مخلوط به مدت ۱۲ ساعت دیگر در دمای محیط هم خورد. پس از اتمام واکنش رنگ مخلوط سبز رنگ شد. ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه شده و فاز آلی با دی کلرومتان استخراج و چهار بار توسط ۲۰۰ میلی لیتر آب شستشو داده شد. سپس با ۵/۲ گرم منیزیم سولفات خشک شد و حلال در دمای  $60^\circ\text{C}$  جدا شد. در انتها ۱۷/۳۱ گرم محصول به دست آمد (راندمان ۷۰٪).

در مرحله دوم ۱۵ گرم پلیمر به دست آمده از مرحله اول را در ۱۰۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید، در یک بالن دو دهانه مجهز به ترمومتر حل گردید. بالن داخل حمام روغن  $60^\circ\text{C}$  قرار داده شد. ۱۰ گرم (۰/۱۳۷ مول) سدیم آزید به تدریج و ظرف مدت ۳۰ دقیقه به مخلوط اضافه شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای  $90^\circ\text{C}$  حرارت داده شده و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد، پس از اتمام زمان واکنش مخلوط تا دمای محیط سرد و توسط کاغذ صافی، صاف سپس حلال توسط روتاری جدا شد. سپس فاز آلی حاوی PTHF-GAP-PTHF در

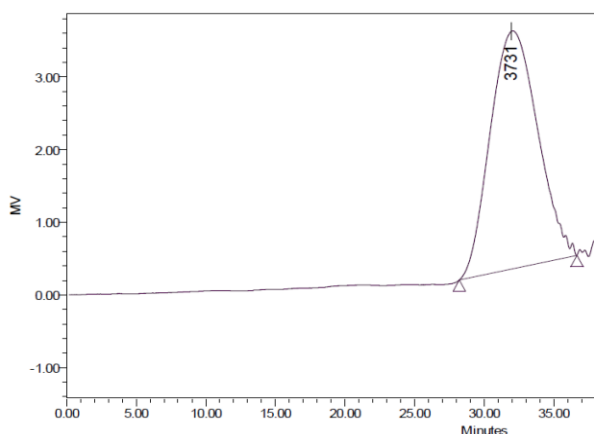
- 1- Merck
- 2- Differential Scanning Calorimetry
- 3- Thermal Gravimetry Analysis

## ۳-۳- بررسی رفتار حرارتی

در شکل (۵) آنالیز DSC ترموگرام دو PTHF-GAP-PTHF نشان داده شده است که نتایج نشان دهنده آن بود که گروه آزید در کوپلیمر سه دسته‌ای جدید سنتز شده از  $231^{\circ}\text{C}$  شروع به واپاشی کرده و دما در نقطه بیشینه تخریب گروه آزید برابر  $265^{\circ}\text{C}$  است. شروع واپاشی پلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF،  $11^{\circ}\text{C}$  از GAP بیشتر بوده و نقطه بیشینه آن نیز  $20^{\circ}\text{C}$  از GAP بیشتر است [۴]. نمودار TGA دو نوع پلیمر GAP و کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF نیز در شکل (۶) نشان داده شده است که همان طور که مشخص است کاهش جرم به دلیل واپاشی گروه آزید و آزاد شدن گاز نیتروژن در پلیمر سه دسته‌ای در دمای بالاتری نسبت به GAP انجام شده است که این امر نشان دهنده پایداری بیشتر گروه‌های آزید در پلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF نسبت به GAP است.



شکل ۳- طیف  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  کوپلیمر PTHF-GAP-PTHF در حلال کلروفرم.

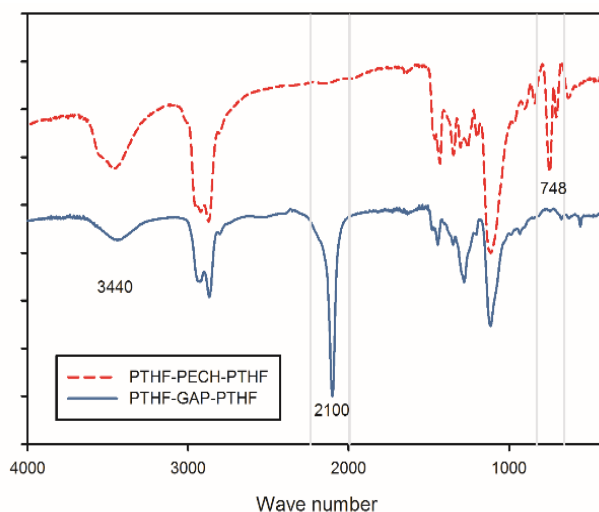


شکل ۴- نمودار GPC کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF.

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز GPC.

Polymer	PDI	Mz (g/mol)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)
PTHF-GAP-PTHF	۱/۴۵	۵۳۸۸	۳۷۰۳	۱۶۱۳

طیف کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF سنتزی را نشان می‌دهد که در این طیف نوار جذبی گروه آزید در ناحیه  $2100\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود. همان طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی پلی تتراهیدروفوران و پلی گلیسیدیل آزید در طیف کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF دیده می‌شود می‌توان بیان داشت که در ساختار پلیمر سنتز شده هر دو گروه ساختار پلیمری دیده می‌شود.



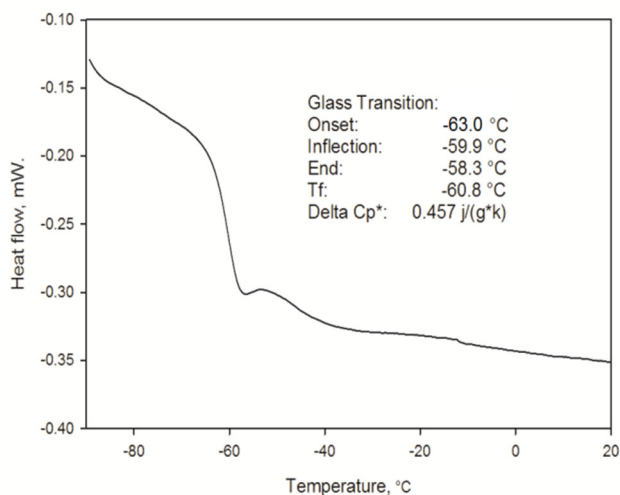
شکل ۲- مقایسه طیف IR کوپلیمر PTHF-GAP- و PTHF-PECH-PTHF.

شکل (۳) طیف (a)  $^1\text{H-NMR}$  و (b)  $^{13}\text{C-NMR}$  کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF را نشان می‌دهد با توجه به نتایج  $^1\text{H-NMR}$  پیک موجود در  $1/5\text{ppm}$  مربوط به گروه  $\text{CH}_2$  موجود در ساختار دسته‌های پلی تتراهیدروفوران است، پیک‌های مربوط به GAP نیز در طیف در این طیف تکرار شده است. همچنین پیک‌های مربوط به  $\text{CH}_2$  آغازگر بوتان دی ال نیز در  $1/1\text{ppm}$  قابل مشاهده است.

طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF نیز در شکل (۳) نشان داده شده است. پیک مربوط به هر کربن کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF در طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  در شکل (۳) مشخص شده است.

## ۳-۲- بررسی جرم مولکولی

اندازه‌گیری Mn و Mw دو نوع پلیمر با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) انجام گرفت. ویژگی‌های ساختاری PTHF-GAP-PTHF همچون وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و غیره به‌طور خلاصه در جدول (۱) آورده شده است. همان طور که در شکل (۴) مشخص است نمودار GPC کوپلیمر سه دسته‌ای تنها یک پیک نشان می‌دهد که این دلیلی بر تشکیل کوپلیمر است.

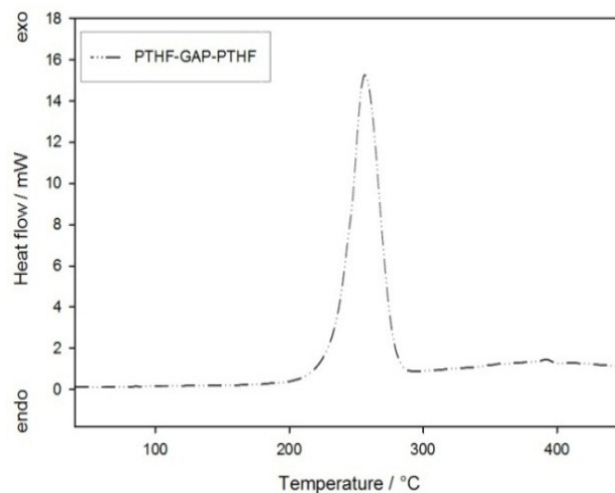


شکل ۷- دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر PTHF-GAP-PTHF.

به منظور بررسی تأثیر نرم‌کننده بر روی دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر سنتزی از سه نوع نرم‌کننده پرانرژی BuNENA، TMETN و BTTN استفاده شد. هر کدام از نرم‌کننده‌ها با مقدار ۲۰ درصد وزنی از وزن کوپلیمر با کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF ترکیب شد. برای مقایسه بهتر تأثیر PTHF و نرم‌کننده بر روی دمای انتقال شیشه‌ای GAP، دمای انتقال شیشه‌ای GAP نیز در شکل (۸) آورده شد. همان‌طور که در شکل (۸) نیز مشخص است هر سه نرم‌کننده موجب کاهش  $T_g$  کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF شده است که تأثیر BuNENA در کاهش  $T_g$  بیشتر از دو نرم‌کننده دیگر بوده است و توانسته است تا دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر را ۱۰ درج کاهش دهد. BTTN و TMETN نیز  $T_g$  کوپلیمر را ۶ درجه کاهش داده‌اند. با توجه به اینکه مقادیر برابری از سه نوع نرم‌کننده استفاده شد، داده‌ها نشان دهنده آن است که BuNENA بیشترین تأثیر را در کاهش دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر سنتز شده نسبت به TMETN و BTTN دارد.

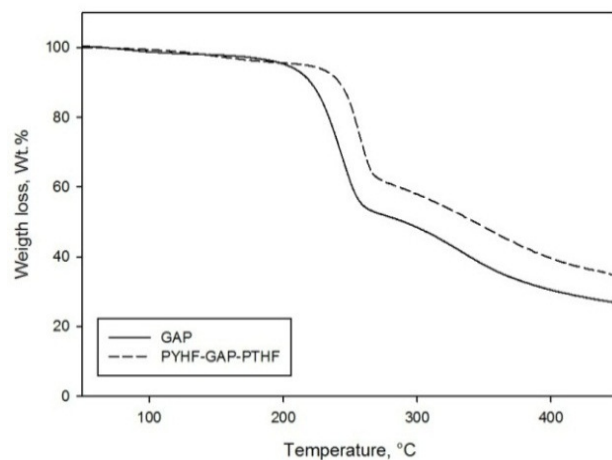
### ۳-۴- بررسی گرانیروی

شکل (۸) نشان دهنده گرانیروی نمونه‌های PTHF-GAP-PTHF، GAP و PTHF-GAP-PTHF با سه نرم‌کننده BuNENA، TMETN و BTTN در بازه دمایی ۲۵ تا ۹۰ °C است. به منظور بررسی تأثیر نرم‌کننده بر روی گرانیروی کوپلیمر سنتزی، هر کدام از نرم‌کننده‌ها با مقدار ۲۰ درصد وزنی از وزن کوپلیمر با کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF ترکیب شد. نتایج نشان دهنده آن است که کوپلیمر کردن PTHF با GAP باعث کاهش گرانیروی آن شده است و همچنین استفاده از نرم‌کننده نیز تأثیر مثبتی بر کاهش گرانیروی کوپلیمر داشته است. از نمودارهای شکل (۹) می‌توان نتیجه گرفت که در مواردی که از نرم‌کننده استفاده شده است نمونه حاوی BuNENA بیشترین تأثیر را در کاهش گرانیروی از خود نشان داده است.



شکل ۵- نمودار آنالیز حرارتی DSC پلیمر PTHF-GAP-PTHF.

در نمودار TGA پلیمرهای GAP و کوپلیمر سه دسته‌ای دو کاهش جرم را ملاحظه می‌کنید که کاهش جرم اول ناشی از واپاشی گروه آزید و آزاد شدن گاز نیتروژن که در پلیمر سه دسته‌ای در مقایسه با GAP، به علت محتوای کمتر آزید نسبت به جرم مولکولی کلی PTHF-GAP-PTHF کمتر است، بنابراین مقدار کمتری گاز نیتروژن آزاد شده است و جرم کمتری از دست رفته است. کاهش جرم دوم نیز به دلیل تخریب زنجیره‌های پلی اتری است [۴].

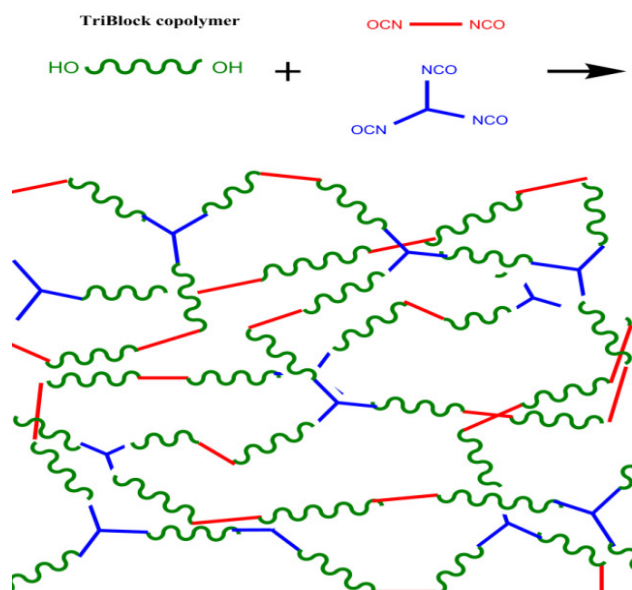


شکل ۶- نمودار آنالیز حرارتی TGA پلیمرهای GAP و PTHF-GAP-PTHF.

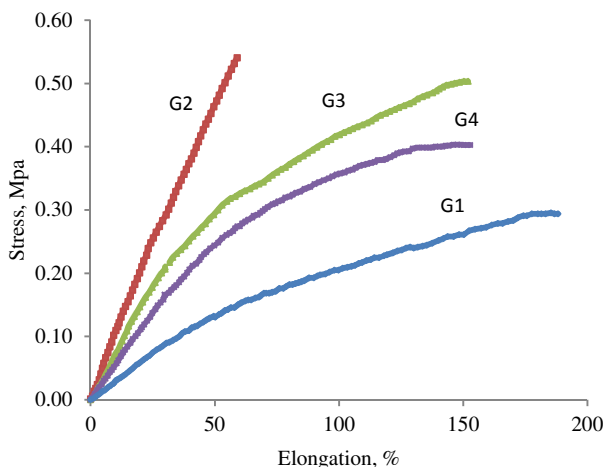
ترموگرام حاصل از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) تحت گاز نیتروژن، با سرعت ۱۰ °C/Min و در دمای پایین برای به‌دست آوردن دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) در شکل (۷) برای نمونه کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF برای دو نسبت متفاوت از GAP نشان داده شده است و  $T_g$  آن برابر ۵۹/۹ °C گزارش شده است. این عدد حد واسط بین  $T_g$  GAP (۴۵ °C-) و  $T_g$  PTHF (۷۰ °C-) است. از طرفی تنها یک عدد برای دمای انتقال شیشه‌ای گزارش شده که نشان دهنده تشکیل کوپلیمر و بهبود دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر سنتز شده نسبت به GAP است.

مختلف R نشان دهنده آن بود که بهترین پخت برای نمونه‌های با R=1 و نسبت ۵۰٪ IPDI به ۵۰٪ N100 و کاتالیزگر TPB به دست آمد. همان‌طور که در ساختار پلی یورتانی نمایش داده شده در شکل (۱۰) مشخص است N100 به دلیل سه عاملی بودن به راحتی بین زنجیره‌های پلیمری ارتباط برقرار کرده و تشکیل شبکه‌های یورتانی سه بعدی را می‌دهد. کاتالیزگر TPB نیز نسبت به DBTDL از عملکرد بهتری برخوردار بود.

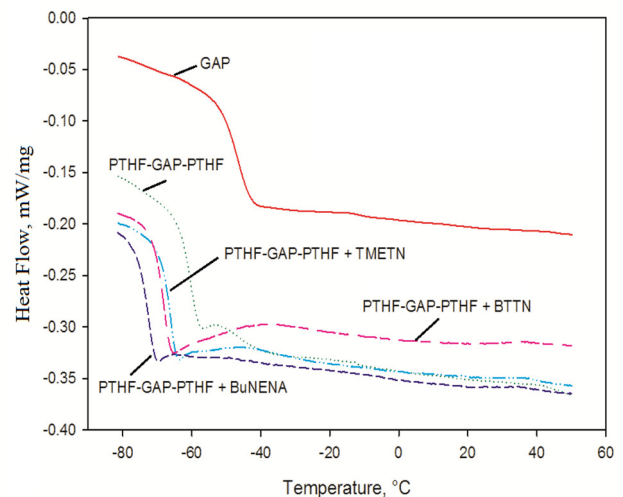
نتایج نشان دهنده آن بود که با افزایش نرم‌کننده به شبکه پلی یورتان فضای آزاد بین زنجیره‌های پلیمری افزایش یافته در نتیجه تنش کاهش و کرنش (ازدیاد طول) افزایش می‌یابد. از نمودار نشان داده شده در شکل (۱۱) می‌توان نتیجه گرفت که نرم‌کننده BTTN بیشترین تأثیر را در افزایش کرنش و کاهش تنش نمونه‌های پلی یورتانی نسبت به دو نرم‌کننده BuNENA و TMETN داشته است.



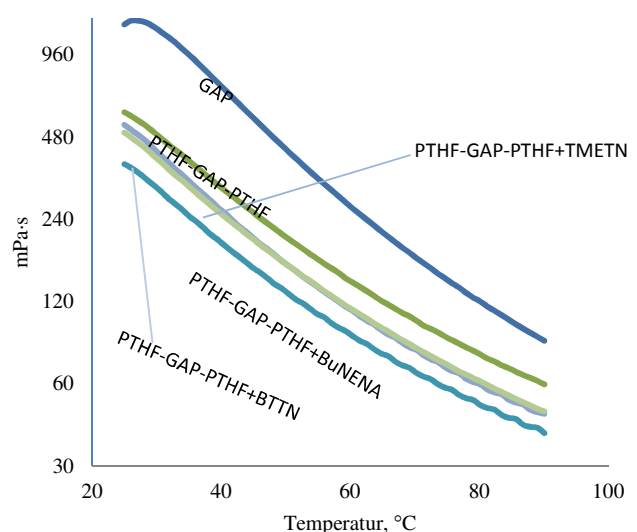
شکل ۱۰- ساختار شبکه پلی یورتان سنتزی.



شکل ۱۱- نمودار تنش و کرنش الاستومرهای سنتز شده (G1: بدون نرم‌کننده، G2: با نرم‌کننده BTTN، G3: BuNENA، G4: با نرم‌کننده TMETN).



شکل ۸- مقایسه تأثیر سه نرم‌کننده مختلف بر دمای انتقال شیشه‌ای PTHF-GAP-PTHF



شکل ۹- نمودار تغییرات گرانبوی به دما برای نمونه‌های GAP، PTHF-GAP، PTHF و PTHF-GAP-PTHF با سه نرم‌کننده مختلف.

### ۳-۵- تهیه الاستومر از کوپلیمر سنتزی

کوپلیمر PTHF-GAP-PTHF توسط عوامل پخت N100 و IPDI در حضور کاتالیزگر TPB به زنجیره‌های پلی یورتان تبدیل می‌شوند. پلی یورتان‌ها از واکنش یک دی ال با ایزوسیانات‌ها تشکیل می‌شوند که در شکل (۱۰) مشاهده می‌کنید.

الاستومر کوپلیمر PTHF-GAP-PTHF با استفاده از عوامل پخت IPDI و N100 با مقدار R=1 و همچنین سه نرم‌کننده پراورزی BuNENA، TMETN و BTTN تهیه و مورد ارزیابی قرار گرفتند. جهت تهیه الاستومر بر پایه PTHF-GAP-PTHF به‌عنوان پیش پلیمر از عوامل ایزوسیاناتی IPDI و N100 به‌صورت هم‌زمان و با نسبت‌های مختلف استفاده شد تا بهترین نسبت برای پخت پلیمر به دست آید. همچنین تأثیر دو کاتالیزگر TPB و DBTDL بر روی پخت آن‌ها بررسی شد. نتایج حاصل از پخت کوپلیمر با نسبت‌های

## ۴- نتیجه‌گیری

در این طرح ابتدا کوپلیمر سه دسته‌ای PTHF-GAP-PTHF با استفاده از مونومر اپی کلروهیدرین و تتراهیدروفوران و ۱ و ۴- بوتان دی ال به‌عنوان آغازگر و با استفاده از کاتالیست  $BF_3$  سنتز شد. شناسایی این کوپلیمر به‌وسیله  $^1H$ NMR،  $^{13}C$ NMR، GPC و IR انجام شد. دمای انتقال شیشه‌ای با تکنیک DSC برای کوپلیمر  $59^\circ C$  - به‌دست آمد. همچنین تأثیر سه نرم‌کننده پرنرژوی BuNENA، TMETN و BTTN بر روی گرانی و دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر سنتز شده بررسی و نتایج نشان دهنده سازگاری نرم‌کننده‌ها با کوپلیمر بود. نتایج حاصل از DSC-TGA در دمای بالا نشان دهنده افزایش پایداری کوپلیمر سنتز شده نسبت به GAP است. کوپلیمر سه دسته‌ای سنتز شده با استفاده از عوامل پخت IPDI و N100 پخت و با استفاده از آزمون کشش خواص مکانیکی آن بررسی شد. نتایج نشان دهنده آن بود که افزایش نرم‌کننده‌ها موجب کاهش تنش و افزایش کرنش الاستومرهای سنتزی می‌شود و بیشترین تأثیر را نیز نرم‌کننده BTTN بر روی خواص مکانیکی الاستومرهای سنتزی داشت.

## مراجع

- [9] Frankel, M.; Grant, L.; Flanagan, J. "Historical Development of Glycidyl Azide Polymer"; J. Propul. Power 1992, 8, 560-563.
- [10] Nazare, A.; Asthana, S.; Singh, H. "Glycidyl Azide Polymer (Gap)-an Energetic Component of Advanced Solid Rocket Propellants - A Review"; J. Energ. Mater. 1992, 10, 43-63.
- [11] Chizari, M.; Bayat, Y. "Synthesis and Kinetic Study of a Pcl-Gap-Pcl Tri-Block Copolymer"; Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2018, 15, 243-257.
- [12] Mohan, Y. M.; Mani, Y.; Raju, K. M. "Synthesis of Azido Polymers as Potential Energetic Propellant Binders"; Monomers Polym. 2006, 9, 201-236.
- [13] Min, B. S.; Baek, G.; Ko, S. W. "Characterization of Polyether-Type Gap and Peg Blend Matrices Prepared with Varying Ratios of Different Curatives"; J. Ind. Eng. Chem. 2007, 13, 373-379.
- [14] Chizari, M.; Bayat, Y. "Synthesis and Kinetic Study of a PCL-GAP-PCL Tri-block Copolymer"; Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2018, 15, 243-257.
- [15] Ma, M.; Kwon, Y. "Reactive Energetic Plasticizers Utilizing Cu-Free Azide-Alkyne 1, 3-Dipolar Cycloaddition for In-Situ Preparation of Poly (THF-co-GAP)-Based Polyurethane Energetic Binders"; Polym. 2018, 10, 516.
- [16] Mohan, Y. M.; Raju, K. M. "Synthesis and Characterization of HTPB-GAP Cross-Linked Co-Polymers"; Des. Monomers Polym. 2005, 8, 159-175.
- [17] Kohga, M.; Miyano, W.; Kojima, T. "Burning Characteristics of Polytetrahydrofuran-Based Composite Propellant"; J. Propul. Power 2006, 22, 1418-1421.
- [18] Mohan, Y. M.; Raju, K. M. "Synthesis and Characterization of Gap-Thf Copolymers"; Int. J. Polym. Mater. 2006, 55, 203-217.
- [19] Bal'tser, A.; Komarov, V.; Bazanov, A.; Zubritskaya, N.; Machalaba, N. "Effect of the Basic Process Parameters During Polymerization of Tetrahydrofuran with Perchloric Acid"; Fib. Chem. 2011, 42, 215-219.
- [20] Pisharath, S.; Ang, H. G. "Thermal Decomposition Kinetics of a Mixture of Energetic Polymer and Nitramine Oxidizer"; Thermochim. Acta 2007, 459, 26-33.
- [21] Gouranlou, F.; Kohsary, I. "Synthesis and Characterization of 1, 2, 4-Butanetrioltrinitrate"; Asian J. Chem. 2010, 22, 4221-1228.
- [22] Rao, K. P.; Sikder, A. K.; Kulkarni, M. A.; Bhalerao, M. M.; Gandhe, B. R. "Studies on N-Butyl Nitroxyethylnitramine (N-Bunena): Synthesis, Characterization and Propellant Evaluations"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2004, 29, 93-98.
- [23] Straessler, N. A.; Paraskos, A. J.; Kramer M. P. "Methods of Producing Nitrate Esters"; Patent US 8658818, 2014.
- [1] Sutton, G. P. "Rocket Propulsion Elements"; JohnWiley & Sons: New York, 1992, 457-480.
- [2] Colclough, M. E. "Energetic Polymers as Binders in Composite Propellants and Explosives"; Poly. Adv. Technol. 1994, 5, 554-560.
- [3] Agrawal, J. P.; Hodgson, R. "Organic Chemistry of Explosives"; John Wiley & Sons, UK, 2007, 86-90.
- [4] Selim, K.; Özkar, S.; Yilmaz, L. "Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and GAP-Based Binders for Composite Propellants"; J. Appl. Polym. Sci. 2000, 77, 538-546.
- [5] Kasikci, H.; Pekel, F.; Ozkar, S. "Curing Characteristics of Glycidyl Azide Polymer-Based Binders"; J. Appl. Polym. Sci. 2001, 80, 65-70.
- [6] Harusuke, T.; Akira, I. "Synthesis and Characterization of Glycidyl Azide Polymer"; Kogyo Kayaku 1990, 51, 207-215.
- [7] Ma, S.; Li, Y.; Li, Y.; Li, G.; Luo, Y. "Research on the Mechanical Properties and Curing Networks of Energetic Gap/Tdi Binders"; Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2017, 14, 708-725.
- [8] Harusuke, T.; Takeo, S.; Keiichi, H.; Akira, I. "Synthesis and Physico-Chemical Properties of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and the Application of GAP/Ammonium Nitrate Based Propellants to a Small Motor"; 21<sup>st</sup> Int. Ann. Conf. ICT, 1990, 7.1 - 7 - 14.