

بهبود خواص بایندر GAP با مایعات یونی پراثرژی

رضا فارغی علمداری^{۱*}، نجمه جعفری^۲، نگار ذکری^۳

۱- استاد، ۲- دانشجوی دکتری، ۳- دکتری دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران
(تاریخ وصول: ۹۷/۱۰/۵، تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۵)

چکیده

از پلیمر گلیسیدیل آزید (GAP) به عنوان بایندر در پیشراندهای جامد کامپوزیت استفاده می‌شود. برای اصلاح خواص پلیمر می‌توان از مایعات یونی پراثرژی به عنوان نرم‌کننده استفاده کرد. در این پژوهش ابتدا مایع یونی را با میزان مشخصی به GAP اتصال داده و سپس از آنیون‌های پراثرژی نیترات (NO_3) و آزید (N_3) برای تبادل آنیون استفاده شد. آنالیزهای FTIR تبادل آنیون‌ها را به درستی تأیید می‌کنند. آنالیزهای DSC، ویسکومتر و گرمای احتراق نیز انجام شد. با تغییر آنیون، دمای انتقال شیشه‌ای، گرانیروی و انرژی GAP تغییر یافت دمای انتقال شیشه‌ای برای پلیمر اصلاح شده با مایعات یونی حاوی آنیون‌های نیترات (NO_3) و آزید (N_3) به ترتیب $43.25^\circ C$ و $40.91^\circ C$ ، گرانیروی $4 Pa.s$ و $5 Pa.s$ و گرمای احتراق $20.46 kJ/g$ و $19.98 kJ/g$ اندازه‌گیری شد. نتایج آنالیزها نشان دهنده این است که مایع یونی حاوی آنیون نیترات در مقایسه با مایع یونی حاوی آنیون آزید نتایج بهتری حاصل می‌کند.

واژه‌های کلیدی: پلیمر گلیسیدیل آزید، مایع یونی پراثرژی، اصلاح خواص، دمای انتقال شیشه‌ای، گرانیروی و گرمای احتراق.

An Improvement to the Properties of GAP Binder with Energetic Ionic Liquids

R. Fareghi-Alamdari*, N. Jafari, N. Zekri

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 12/26/2018, Accepted: 3/16/2019)

Abstract

Glycidyl azide polymer (GAP) is used as binder in propellants. Energetic ionic liquids are used as plasticizer to improve the properties of polymer. In the present study, firstly, ionic liquid was bonded to the GAP by certain amount and then the energetic anions of nitrate (NO_3) and azide (N_3) were used to exchange anion. FTIR analyses confirm accurately anions exchange. DSC, viscometer and heat of combustion analyses have been carried out. The glass transition temperature, viscosity, and GAP energy were changed by anion exchange. Glass transition temperatures for ionic liquids with nitrate (NO_3) and azide (N_3) anions were measured to be $43.25^\circ C$ and $40.91^\circ C$, viscosities $4 Pa.s$ and $5 Pa.s$ and heats of combustion were $20.46 kJ/g$ and $19.98 kJ/g$, respectively. The results of the analysis indicate that the ionic liquid with nitrate anion gives better results compared to the ionic liquid with azide anion.

Keywords: Glycidyl Azide Polymer, Energetic Ionic Liquid, Properties Correction, Glass Transition Temperature, Viscosity and Heat of Combustion.

* Corresponding Author E-mail: rfareghialamdari@mut.ac.ir

"Journal of Energetic Materials" Volume 13, No.4, Serial No.40, Winter 2018

۱- مقدمه

آزولیوم و تترازولیوم و آنیون‌های پُرانرژی از قبیل نیترات (NO_3)، آزید (N_3) و دی‌سیانامید ($\text{N}(\text{CN})_2$) را می‌توان در دسته مواد پُرانرژی قرارداد [۱۵ و ۱۴]. استفاده از مایعات یونی به‌عنوان نرم‌کننده در بافت یک پلیمر می‌تواند با افزایش انرژی، کاهش فشار بخار، کاهش نقطه ذوب، بهبود خواص مکانیکی، فرایند پذیری، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای، افزایش چگالی، غلظت یون و کارایی آن همراه باشد [۱۸-۱۶]. بدین منظور ابتدا باید مایع یونی به‌عنوان نرم‌کننده در بافت پلیمر جایگذاری شده باشد و در ادامه برای اصلاح خواص آن از سنتز معمولی مایع‌های یونی شامل تغییر آنیون استفاده شود [۲۱-۱۹].

هدف از انجام تحقیق ارائه یک روش ساده و کارآمد برای اصلاح خواص پلیمر GAP با یک واکنش تبادل آنیونی است. این امر باعث تغییر در وزن مولکولی و ساختار مولکولی شده و در نهایت منجر به تغییر در خواص پلیمر نظیر T_g ، گرانیوی و انرژی سامانه می‌شود [۲۱]. تبادل آنیون با استفاده از طیف FTIR تأیید شد. برای بررسی تغییر خواص آنالیزهای DSC، ویسکومتری و گرمای احتراق استفاده شده است.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

پلیمر گلیسیدیل آزید ($M_w / M_n = 1.34, M_n = 1435$) طی یک واکنش دو مرحله‌ای به روش واکنش آزیدی سنتز شد [۲۴-۲۲]. همچنین سنتز نمک آزید نقره طبق روش گزارش شده انجام گرفت [۲۵]. سایر مواد شامل نمک‌های سدیم آزید و نیترات نقره از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شدند.

طیف‌های FT-IR حد واسط‌ها و محصولات سنتزی با استفاده از دستگاه Nicolet ۸۰۰ FT-IR ثبت شدند. طیف‌های ^{13}C - و ^1H -NMR با استفاده از دستگاه NMR از نوع DRX-300 و به ترتیب در فرکانس‌های ۳۰۰/۱۳ MHz و ۷۵/۴۸ MHz ثبت شدند. در طیف ^1H -NMR ترکیب تترا متیل سیلان (TMS) به‌عنوان مرجع برای کالیبره شدن و تعیین کردن صفر دستگاه مورد استفاده قرار گرفته شد. آماده‌سازی نمونه‌ها در حلال‌های بدون پروتون CDCl_3 و DMSO-d_6 انجام شد. گرانیوی محصولات سنتزی توسط رئومتر MCR-۳۰۰ ساخت شرکت Anton paar در دمای 25°C و در محدوده سرعت شکستی $1000-0$ s⁻¹ اندازه‌گیری شدند. گرماسنجی روشی تفاضلی (DSC) به‌وسیله دستگاه (STA-780) Stanton Redcraft با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و در اتمسفر N_2 و با حساسیت 0.6 میکرو وات و در محدوده دمایی 100°C تا 100°C انجام شد. گرمای احتراق با استفاده از یک بمب کالری متری (مدل TIKKA C-4000) در فشار اکسیژن در 30 بار انجام شد.

پلی بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل^۱ (HTPB) و پلیمر گلیسیدیل آزید^۲ (GAP) به‌عنوان بایندر پیش‌رانه‌ها به‌کار می‌روند. HTPB به دلیل انرژی پایینی که دارد، بایندر مناسبی برای پیش‌رانه‌های با نیروی محرکه زیاد نیست. اما پلیمر GAP به دلیل حضور گروه‌های آزیدی در ساختار به‌عنوان یک بایندر پُرانرژی شناخته می‌شود. از طرفی وجود گروه‌های آزیدی در ساختار آن انعطاف‌پذیری پلیمر را کاهش می‌دهند و این امر موجب کاهش خواص پیش‌رانه‌های بر پایه بایندر GAP می‌شود [۱ و ۲].

مهم‌ترین محدودیت برای استفاده از GAP به‌عنوان بایندر انعطاف‌پذیری کم آن است. به‌منظور به‌دست آوردن کارایی و انعطاف‌پذیری بیشتر آن معمولاً از نرم‌کننده‌ها استفاده می‌شود [۳ و ۴]. نرم‌کننده‌ها معمولاً مولکول‌های کوچکی هستند که بین زنجیره‌های پلیمر قرار گرفته و از این طریق انعطاف‌پذیری و فرایند پذیری مخلوط پیش‌رانه را بهبود می‌بخشند. با توجه به اینکه ارتباط بین نرم‌کننده و پلیمر عمدتاً از طریق نیروهای بین مولکولی یا پیوند هیدروژنی است، نرم‌کننده‌های با جرم مولکولی کم عمدتاً از زمینه پلیمری مهاجرت می‌کنند. نتایج تحقیقات مختلف حاکی از آن است که مهاجرت نرم‌کننده از بافت پلیمر باعث تغییراتی در سامانه پلیمری می‌شود که مهم‌ترین آن تغییر در خواص مکانیکی پلیمر است [۵].

راه‌حل‌های متفاوتی برای حل این مشکل بیان شده که از جمله آن می‌توان به اتصال کوالانسی بین نرم‌کننده و زنجیره پلیمری اشاره کرد [۶-۸]. با استفاده از این روش می‌توان انتظار داشت مهاجرت نرم‌کننده از زمینه، به حداقل برسد [۷]. تبخیر پایین، شفافیت کم، پایداری مناسب در دماهای بالا و پایین، سازگاری ترمودینامیکی با پلیمر، هزینه کم و نداشتن خطرات محیط زیستی از مهم‌ترین ویژگی‌های یک نرم‌کننده ایده‌آل است. مایعات یونی بسیاری از این ویژگی‌ها را در عملکرد، تکرارپذیری و محدوده حرارتی وسیع از خود نشان می‌دهند که از شاخص‌ترین امتیاز این مواد نسبت به نرم‌کننده‌های رایج است [۹ و ۱۰].

تاکنون تحقیقات مختلفی برای کنترل خواص فیزیکی مایعات یونی از طریق طراحی کاتیون و آنیون آن‌ها صورت گرفته است. در این میان، مایعات یونی با کاتیون‌های ایمیدازولیوم هدایت‌های یونی بالاتر و گرانیوی‌های کمتری را نشان داده‌اند [۱۱]. در طول دهه گذشته تلاش‌های قابل توجهی برای تحقیق و توسعه مایعات یونی پُرانرژی صورت گرفته است. مایعات یونی پُرانرژی متعدد با ساختار و خواص متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳ و ۱۲]. مایعات یونی پُرانرژی به دلیل داشتن حلقه آزولی غنی از نیتروژن مانند ایمیدازولیوم، تری

3- Shear Rate

1- Hydroxyl-Terminated Polybutadiene
2- Glycidyl Azide Polymer

۲-۲-۲-۲-۲ روش‌ها

۲-۲-۱-۲ سنتز مایع یونی IL-Br

ابتدا ۰/۸۲ گرم (۱۰ میلی مول) متیل ایمیدازول به همراه ۱/۱۸ گرم (۱۰ میلی مول) پروپارژیل برماید درون یک بالن مخلوط شدند. عملیات اختلاط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ °C و بدون حضور حلال و کاتالیزور انجام شد. در ادامه مایع ویسکوز قهوه‌ای رنگ به دست آمده با استفاده از حلال نرمال هگزان ۲ بار شستشو شده و به منظور خشک شدن به مدت ۳ ساعت درون آون خلأ با دمای ۶۰ °C قرار داده شد. محصول به دست آمده ۱/۸ گرم و با راندمان ۹۰٪ است [۲۶].

IR (KBr) v: 3148, 3093, 2127, 1622, 1575, 1438, 1340, 1162 cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ: 3.4 (s, 1 H), 3.9 (s, 3 H), 5.25 (d, J= 2.5 Hz, 2 H), 7.79 (s, 1 H), 7.83 (s, 1 H), 9.31 (s, 1 H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ: 136.3, 123.6, 121.9, 78.7, 75.9, 38.4, 35.8 ppm.

۲-۲-۲-۲ اتصال کوالانسی مایعات یونی و پلیمر GAP/IL-Br

به منظور مصرف ۱۰ درصد از گروه آزید پلیمر GAP برای تشکیل حلقه تری آزول، ۲/۵ گرم (۱/۲۵ میلی مول) GAP و ۰/۵ گرم (۲/۵ میلی مول) مایع یونی سنتز شده (۱-متیل-۳-پروپارژیل ایمیدازولیوم برماید) (در ۱۰ درصد وزنی نسبت به کل آزید GAP) در حضور ۲۵ میلی لیتر استونیتریل مخلوط شدند. مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۰ °C قرار گرفت. سپس ۲۵ میلی لیتر آب نمک غلیظ به مخلوط واکنش اضافه شد و فاز آلی مخلوط را جدا کرده و با استفاده از نمک سولفات سدیم خشک شد. سپس محصول به مدت ۳ ساعت در آون خلأ با دمای ۷۰ °C خشک شد. محصول نهایی این واکنش ۲ گرم از یک مایع چسبناک قهوه‌ای روشن بود.

به منظور مصرف ۲۰٪ و ۴۰٪ از گروه آزید GAP برای تشکیل حلقه تری آزول، به ترتیب ۵ و ۱۰ میلی مول (۱-متیل-۳-پروپارژیل ایمیدازولیوم برماید اضافه شد [۲۶].

IR (Thin film) v: 3315, 2927, 2872, 2101, 1671, 1567, 1442, 1346, 1279, 1115 cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ: 3.44 (2H, -CH₂-N₃), 3.51 (3 H, -CH₂-CH-), 5.8 (s, 2 H), 7.18 (s, 1 H), 7.29 (s, 1 H), 7.69 (s, 1 H), 8.69 (s, 1H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ: 137.5, 131.7, 123.1, 122.8, 122.5, 88, 75.1, 68.4, 63.8, 57, 52.2, 52.8, 51.1 37.7 ppm.

۲-۲-۲-۳ تعویض آنیون GAPIL-N₃

ابتدا ۰/۶۵ گرم (۰/۲۵ میلی مول) از محصول GAP/IL-Br در ۲۰ میلی لیتر آب حل شده و ۰/۶ گرم (۱ میلی لیتر) نمک نقره آزید (برای ۴۰٪ از کل گروه‌های آزید GAP) به آن اضافه شد. سپس محلول به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C مخلوط شد. نمک نقره بروماید به شکل رسوب سبز رنگ از مخلوط واکنش جدا شد. در ادامه با استفاده از تبخیر کننده چرخان تحت خلأ آب آن حذف شد. در نهایت از این فرآیند ۰/۸ گرم مایع ویسکوز زرد رنگ به دست آمد.

IR (Thin film, v, cm⁻¹): 3390, 2925, 2874, 2103, 2016, 1442, 1283, 1119.

۲-۲-۴ تعویض آنیون GAPIL-NO₃

ابتدا ۰/۶۵ گرم (۰/۲۵ میلی مول) از محصول GAP/IL-Br در ۲۰ میلی لیتر آب حل شده و ۰/۶۷ گرم (۱ میلی لیتر) نمک نقره نیترات (برای ۴۰٪ از کل گروه‌های آزید GAP) به آن اضافه شد. سپس محلول به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C مخلوط شد. نمک نقره بروماید به شکل رسوب سبزرنگ با استفاده از کاغذ صافی از مخلوط واکنش جدا شد. در ادامه با استفاده از تبخیر کننده چرخان تحت خلأ آب آن حذف شد. در نهایت از این فرآیند ۰/۸۳ گرم مایع ویسکوز زرد رنگ به دست می‌آید.

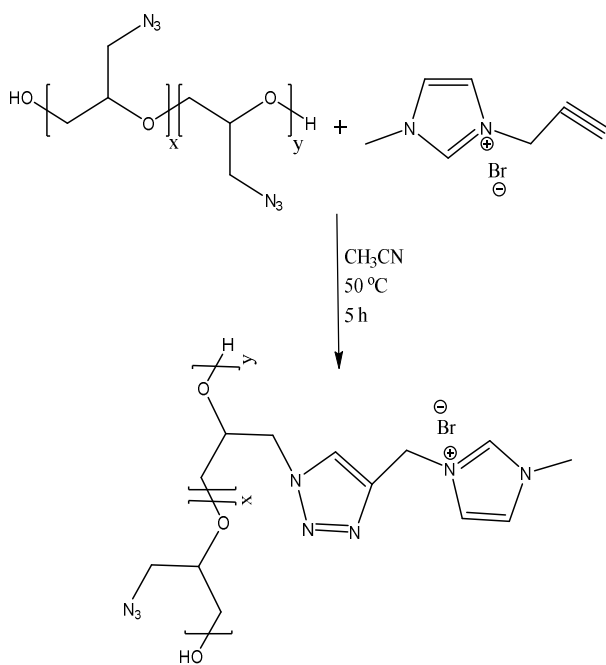
IR (Thin film, v, cm⁻¹): 3341, 2923, 2874, 2101, 1442, 1354, 1279, 1119.

۳- نتایج و بحث

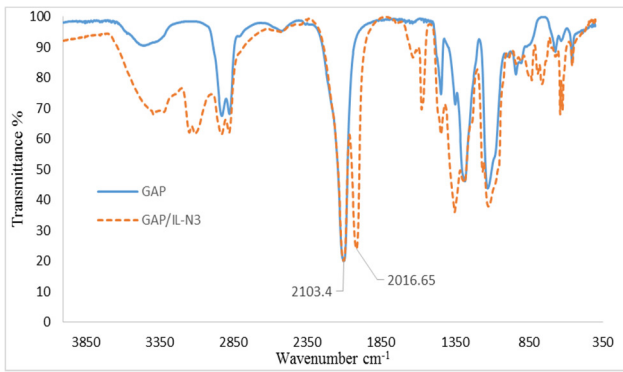
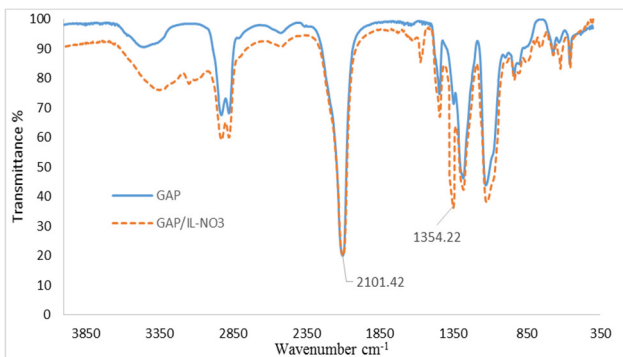
۳-۱-۱ اتصال کوالانسی بین ۱-متیل-۳-پروپارژیل ایمیدازولیوم

GAP و برماید

واکنش کلیک بین GAP و مایع یونی فعال به منظور ایجاد پیوند کوالانسی در شکل (۱) نشان داده شده است. همچنین بررسی نتایج آنالیز ¹H NMR برقراری پیوند کوالانسی بین GAP و ۱-متیل-۳-پروپارژیل ایمیدازولیوم برماید را تأیید می‌کند. مقایسه طیف ¹H NMR مربوط به IL-Br با GAP/IL-Br در شکل (۲) تأیید کننده برقراری پیوند کوالانسی بین پلیمر و نرم کننده است؛ به دلیل پیک یکتایی ظاهر شده در محدوده ۷/۷۵ ppm نمودار ¹H NMR که مربوط به تنها هیدروژن کربن حلقه تری آزولی است.



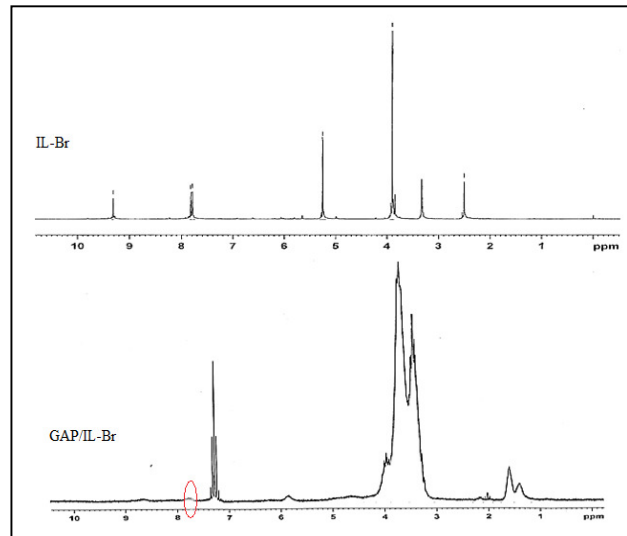
شکل ۱- واکنش ۱-متیل-۳-پروپارژیل ایمیدازولیوم برماید با GAP.

شکل ۴- نمودار FT-IR، GAP و GAP/IL-N₃ (۶۰/۴۰).شکل ۵- نمودار FT-IR، GAP و GAP/IL-NO₃ (۶۰/۴۰).

۳-۳- تأثیر تبادل آنیون بر دمای انتقال شیشه‌ای

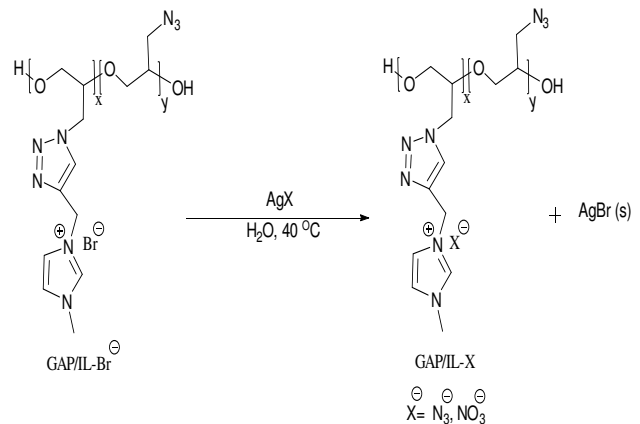
یکی از محدودیت‌های GAP دمای انتقال شیشه‌ای بالای آن نسبت به سایر پیش پلیمرهای پیش‌رانه‌ها است که این امر باعث کاهش خواص مکانیکی آن می‌شود. استفاده از نرم‌کننده‌ها راهکاری مناسب برای غلبه بر این محدودیت است [۲۷]. بر اساس گزارش‌های منتشر شده، مایعات یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم با استخلاف‌ها و آنیون‌های مختلف، T_g پایینی دارند و چنانچه به‌عنوان نرم‌کننده به زمینه پلیمری اضافه شوند می‌توانند سبب کاهش T_g آن شوند [۲۸].

شکل (۶) نمودار کالری متری روبشی تفاضلی (DSC) مربوط به نمونه‌های GAP، GAP/IL-NO₃ (۶۰/۴۰) و GAP/IL-N₃ (۶۰/۴۰) را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در حضور آنیون‌ها T_g سامانه منفی‌تر شده است. T_g ترکیبات به ترتیب به $40/9^\circ\text{C}$ و $43/25^\circ\text{C}$ کاهش یافته است. در حالی که دمای انتقال شیشه‌ای GAP در حالت خالص $38/41^\circ\text{C}$ است [۲۲-۲۴]. علت را می‌توان این‌طور بیان کرد که با افزودن نرم‌کننده به زمینه پلیمری تعاملات زنجیره‌ای پلیمر-پلیمر کاهش یافته و فعل و انفعالات پلیمر-نرم‌کننده جایگزین می‌شود. در نتیجه تحرک زنجیره‌ای افزایش یافته و T_g کاهش می‌یابد [۲۹]. همچنین این کاهش را می‌توان به دلیل تغییر در تحرک یون و نیروی واندروالسی بین آنیون و کاتیون دانست. زیرا تغییر اندازه یون‌ها باعث تغییر نیروی واندروالسی می‌شود [۲۸ و ۳۰].

شکل ۲- طیف ¹H NMR در حلال DMSO و GAP/IL-Br در حلال CHCl₃.

۲-۳- روش عمومی برای تبادل آنیون

بررسی‌های انجام شده نشان داد که افزایش نرم‌کننده به میزان ۴۰٪ به بافت پلیمر، بهترین تأثیر را بر روی اصلاح خواص بایندر GAP دارد [۲۶]. بنابراین با استفاده از پیش ماده (۶۰/۴۰) GAP/IL-Br که می‌توان در خانواده مایع‌های یونی قرار داد به راحتی واکنش تبادل آنیون هالیدی با آنیون‌های مختلف نمک‌ها انجام داد [۲۱-۱۹]. مبادله آنیون معمولاً با جداسازی فاز همراه است که در اینجا نمک جدید به‌صورت جامد از مخلوط واکنش خارج می‌شود (شکل ۳).

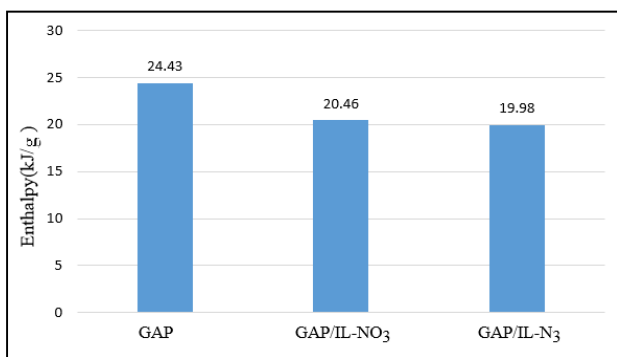


شکل ۳- تعویض آنیون (۶۰/۴۰) GAP/IL-X.

بررسی نتایج آنالیزهای FTIR تبادل آنیون‌ها را تأیید می‌کند. وجود پیک در محدوده 2016 cm^{-1} تأیید کننده حضور آنیون آزید همچنین پیک 2103 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی آزید پلیمر است (شکل ۴). در شکل (۵) پیک در محدوده 1354 cm^{-1} تأیید کننده حضور آنیون نیترات همچنین پیک 2101 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی آزید پلیمر است.

در این تحقیق واکنش کلیک بین گروه آلکینی مایع یونی به عنوان نرم کننده و گروه آزیدی پلیمر است، با توجه به افزایش ۴۰ درصدی مایع یونی مقدار گروه عاملی آزید GAP کاهش یافته و در نتیجه گرمای احتراق سامانه کاهش می یابد. بنابراین برای افزایش انرژی سامانه می توان از آنیون های با گروه های پرانرژی استفاده کرد. پس از آنیون های نیترات (NO_3) و آزید (N_3) استفاده شد و همان طور که در شکل (۸) دیده می شود با تغییر آنیون انرژی سامانه نیز تغییر یافته است.

نمودار مربوط به تغییرات گرمای احتراق GAP نسبت به تغییر آنیون در شکل (۸) نشان داده شده است. مشاهده می شود که با استفاده از آنیون های نیترات (NO_3) و آزید (N_3) گرمای احتراق سامانه تغییر یافته است.



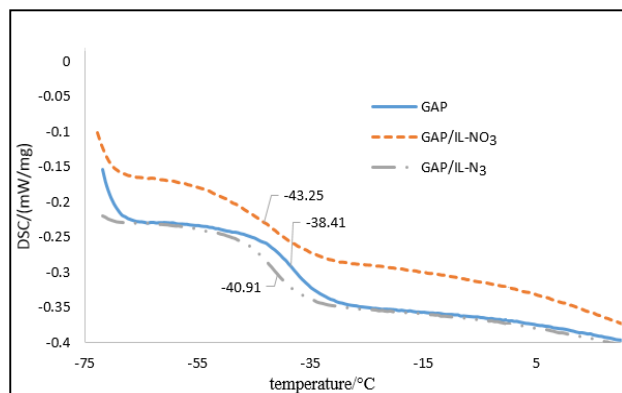
شکل ۸- نمودار گرمای احتراق، GAP، (NO_3 /۴۰) و (N_3 /۴۰) و (N_3 /۴۰) و (NO_3 /۴۰) و (N_3 /۴۰).

۳-۶ - مقایسه برخی از خواص سامانه های تهیه شده در این مطالعه با سامانه های مشابه گزارش شده

برای نشان دادن کارایی مایعات یونی در بهبود خواص پلیمر GAP، برخی از خواص سامانه های تهیه شده در این مطالعه (GAP-IL-N_3) و (GAP-IL-NO_3)، با سامانه های مشابه گزارش شده در منابع در جدول (۱) مقایسه شده اند.

جدول ۱- مقایسه برخی از خواص سامانه های تهیه شده در این مطالعه (GAP-IL-N_3 و GAP-IL-NO_3)، با سامانه های مشابه گزارش شده در منابع.

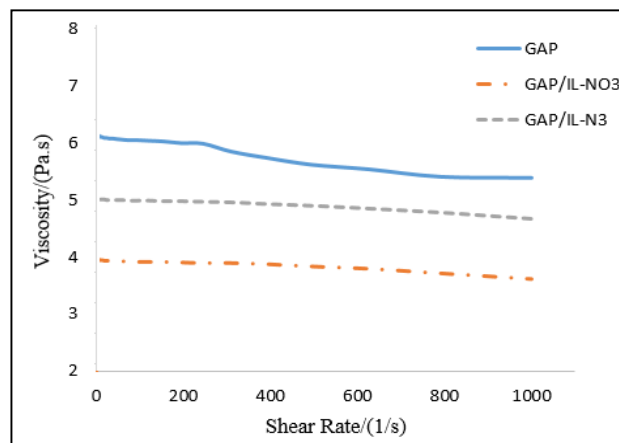
نمونه	گرانروی (Pa.s)	Tg (°C)	کالری متری (kJ/g)	مرجع
GAP	۵/۵	-۳۸	۲۴/۴۳	این مطالعه
GAP/IL-N ₃	۵	-۴۰	۱۹/۹۸	این مطالعه
GAP/IL-NO ₃	۴	-۴۳	۲۰/۴۶	این مطالعه
GAP/GTP-n-Bu	-	۱۹	-	۲۳
GAP/GTP-t-Bu	-	۵۴	-	۲۳
GAP/DOA	-	-۴۹	۱/۵۲	۳۶



شکل ۶- نمودار DSC، GAP، (NO_3 /۴۰) و (N_3 /۴۰) و (N_3 /۴۰).

۳-۴ - تأثیر تبادل آنیون بر گرانروی

هر چه نیروهای بین مولکولی بیشتر باشد گرانروی نیز افزایش می یابد. از طرفی هر چه ساختار ترکیب خطی تر باشد لغزش مولکول بر روی یکدیگر آسان تر و گرانروی کمتر خواهد بود [۲۸ و ۳۱]. حضور نرم کننده در بافت پلیمر باعث کاهش گرانروی می شود. مخلوط کردن نرم کننده با پلیمر و تورم برخی از نرم کننده ها در بافت پلیمر می توان باعث افزایش حجم آزاد سامانه و در نهایت کاهش گرانروی شود [۳۲]. همان طور که در شکل (۷) دیده می شود با تغییر آنیون در سامانه گرانروی کاهش یافته است. گرانروی مایعات یونی بر اساس اندازه و شکل آنیون، تعاملات کاتیون و آنیون و ساختار مولکولی تعیین می شود [۳۳].



شکل ۷- نمودار تغییرات ویسکومتری، GAP، (NO_3 /۴۰) و (N_3 /۴۰) و (N_3 /۴۰).

۳-۵ - تأثیر تبادل آنیون بر گرمای احتراق

گرمای احتراق مربوط به واکنش های گرمازا است. این پارامتر مربوط به شکست پیوندهای شیمیایی است که در طول واکنش تبدیل مواد اولیه به محصول اتفاق می افتد [۳۴ و ۳۵].

- [10] Min, G. H.; Yim, T.; Lee, H. Y.; Huh, D. H.; Lee, E.; Mun, J.; Kim, Y. G. "Synthesis and Properties of Ionic Liquids: Imidazolium Tetrafluoroborates with Unsaturated side Chains"; Bull. Korean Chem. Soc. 2006, 27, 847-852.
- [11] Gao, Y.; Gao, H.; Piekarski, C.; Shreeve, M. "Azolium Salts Functionalized with Cyanomethyl, Vinyl, or Propargyl Substituents and Dicyanamide, Dinitramide, Perchlorate and Nitrate Anions"; Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 4965-4972.
- [12] Sebastiao, E.; Cook, C.; Hu, A.; Murugesu, M. "Recent Developments in the Field of Energetic Ionic Liquids"; J. Mater. Chem. A. 2014, 2, 8153-8173.
- [13] Miguel, A. R. "Synthesis of New Energetic Materials and Ionic Liquids Derived from Metronidazole"; Org. Chem. Int. 2016, In Press, doi.org/10.1155/2016/4705809.
- [14] Zhang, Q.; Sherrve, M. "Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry"; Chem. Rev. 2014, 114, 10527-10574.
- [15] Maiti, A. "Ionic Liquids and Energetic Materials"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2013, 38, 319-319.
- [16] Ikeda, T.; Nagao, I.; Moriyama, S.; Kim, J. K. "Synthesis and Characterization of Glycidyl-Polymer-Based Poly (Ionic Liquid): Highly Designable Polyelectrolytes with a Poly (Ethylene Glycol) main Chain"; RSC Adv. 2015, 5, 87940-87947.
- [17] Tinmaz, H. B.; Arslan, I.; Tasdelen, M. A. "StarPolymers by Photoinduced Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Click Chemistry"; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2015, 53, 1687-1695.
- [18] Navarro, R.; Pérez Perrino, M.; Gómez Tardajos, M.; Reinecke, H. "Phthalate Plasticizers Covalently Bound to PVC: Plasticization with Suppressed Migration"; Macromolecules 2010, 43, 2377-2381.
- [19] Marcilla, R.; Blazquez, A.; Fernandez, H.; Grande, H. "Synthesis of Novel Polycations Using the Chemistry of Ionic Liquids"; Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, 299-304.
- [20] Shumin, S.; Shaohua, F.; Long, Q.; Dong, L. "Low-Viscosity Ether-Functionalized Pyrazolium Ionic Liquids Based on Dicyanamide Anions: Properties and Application as Electrolytes for Lithium Metal Batteries"; RSC Adv. 2015, 5, 93888-93899.
- [21] Marcilia, R.; Blazquez, A.; Rodriguez, A. "Tuning the Solubility of Polymerized Ionic Liquids by Simple Anion Exchange Reactions"; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 208-212.
- [22] Jung, J. H.; Lim, Y. G.; Lee, K. H.; Koo, B. T. "Synthesis of Glycidyl Triazolyl Polymers Using Click Chemistry"; Tetrahedron Lett. 2007, 48, 6442-6448.
- [23] Liu, D.; Zheng, Y.; Steffen, W.; Wagner, M.; Butt, H. J.; Ikeda, T. "Glycidyl 4-Functionalized-1,2,3 Triazole Polymers"; Chem. Phys. 2013, 214, 56-61.
- [24] Song, S.; Ko, Y. G.; Lee, H.; Wi, D.; Ree, B. J.; Li, Y.; Michinobu, T.; Ree, M. M. "High-Performance Triazole-Containing Brush Polymers"; NPG Asia Mater. 2015, 7, 228-240.
- [25] Guo, C. G.; Wang, Q.; Mak, C. W. "Structure Refinement and Raman Spectrum of Silver Azide"; J. Chem. Crystallogr. 1999, 29, 561-564.
- [26] Fareghi-Alamdari, R.; Jafari, N.; Shahidzadeh, M.; Zekri, N. "Post Modification of Poly Glycidyl Azide with Ionic-Liquid-Based Reactive Plasticizer through Catalyst-Free Click Reaction"; Chemistry Select. 2018, 3, 6617-6621.
- [27] Baglay, R.; Roth, B. "Local Glass Transition Temperature Tg(z) of Polystyrene Next to Different Polymers: Hard vs. Soft Confinement"; J. Chem. Phys. 2017, 146, 203307-2033.

همان‌طور که در جدول (۱) نشان داده شده است، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر / نرم‌کننده‌های GAP/GTP-t-Bu و GAP/GTP-n-Bu نسبت به GAP خالص مثبت‌تر شده است. در مورد سامانه GAP/DOA اگرچه Tg نسبت به GAP کمتر شده ولی کارایی آن در مقایسه با بایندر GAP بسیار کمتر شده است در حالی که نرم‌کننده‌های این مطالعه به‌ویژه مایع یونی IL-NO₃ عملکرد بهتری در بهبود خواص پلیمر GAP داشته‌اند.

۴- نتیجه‌گیری

با تبادل آنیون Br در پلیمر GAP اصلاح شده با مایع یونی (GAP/IL-Br) با آنیون‌های پراثرژی N₃ و NO₃ دو پلیمر GAP/IL-N₃ و GAP/IL-NO₃ سنتز شدند. آنالیز FTIR سنتز آن‌ها را تأیید کرد. با تغییر آنیون این سامانه، وزن مولکولی و ساختار پلیمر تغییر می‌کند. این امر باعث تغییر در خواص پلیمری نظیر دمای انتقال شیشه‌ای، گرانبوی و گرمای احتراق می‌شود. بررسی‌های این مطالعه نشان دادند که از بین پلیمرهای اصلاح شده حاوی آنیون‌های نیترات (NO₃) و آزید (N₃)، کمترین دمای انتقال شیشه‌ای و گرانبوی برای پلیمر اصلاح شده حاوی آنیون نیترات است. همچنین بیشترین گرمای احتراق مربوط به این پلیمر است. بنابراین سامانه GAP/IL-NO₃ نتایج بهتری را نشان می‌دهد.

مراجع

- [1] Serkan, B. H.; Erdal, B.; Fikret, P. "Mechanical Properties of HTPB-IPDI-Based Elastomers"; J. Appl. Polym. Sci. 1997, 64, 2347-2354.
- [2] Patil, M. S.; Singh, H. "Ballistic and Mechanical Properties of HTPB Based Composite Propellants"; J. Hazard. Mater. 1988, 19, 271-278.
- [3] Murali, Y.; Padmanabha, M.; Mohana, K. "Synthesis, Spectral and DSC Analysis of Glycidyl Azide Polymers Containing Different Initiating Diol Units"; J. Appl. Polym. Sci. 2004, 93, 2157-2163.
- [4] Frankel, M.; Grant, L.; Flanagan, J. "Historical Development of Glycidyl Azide Polymer"; J. Propul. Power 1992, 8, 560-563.
- [5] Jarray, A.; Gerbaud, V.; Hemati, M. "Polymer-Plasticizer Compatibility During Coating Formulation: A Multi-Scale Investigation"; Prog. Org. Coat. 2016, 101, 195-206.
- [6] Puyou, J.; Rui, W.; Yonghong, Z. "Self-Plasticization of PVC via Click Reaction of a Monoctyl Phthalate Derivative"; Pol. J. Chem. Technol. 2017, 19, 16-19.
- [7] 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.
- [8] Yang, P.; Yan, J.; Sun, H.; Fan, H.; Chen, Y.; Wang, F.; Shi, B. "Novel Environmentally Sustainable Cardanol-Based Plasticizer Covalently Bound to PVC via Click Chemistry: Synthesis and Properties"; RSC Adv. 2015, 5, 16980-16985.
- [9] Scott, M. P.; Brazel, C. S.; Benton, M. G.; Mays, J. W.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. "Application of Ionic Liquids as Plasticizers for Poly (Methyl Methacrylate)"; Chem. Commun. 2002, 1370-1371.

- [33] Fareghi-Alamdari, R.; Hatefipour, R.; Rakhshi, M.; Zekri, N. "Novel Diol Functionalized Dicationic Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and DFT Calculations on H-bonding Influence on Thermophysical Properties"; RSC Adv. 2016, 6, 78636-78647.
- [34] Diaz, E. "Heats of Combustion and Formation of New Energetic Thermoplastic Elastomers Based on GAP, PolyNIMMO and PolyGLYN"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2003, 23, 101-106.
- [35] Weiser, V.; Franzin, A.; Gettwert, V.; DeLuca, L. "Combustion of Metallised ADN/GAP Solid Rocket Propellants with Focus on Agglomeration Effects"; 5th European Conf. for Aerospace Sci. (EUCASS 2013), Munich, Germany, 2013, 1-5.
- [36] Selim, K.; Yilmaz, L. "Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and GAP-Based Binders for Composite Propellants"; J. Appl. Polym. Sci. 2000, 77, 538-546.
- [28] O'Reilly, V.; Masser, H.; King, R.; Painter, P. "Ionic Aggregate Dissolution and Conduction in a Plasticized Single-Ion Polymer Conductor"; Polymer 2015, 59, 133-143.
- [29] Burroughs, M. J.; Napolitano, S.; Cangialosi, D.; Priestley, R. D. "Direct Measurement of Glass Transition Temperature in Exposed and Buried Adsorbed Polymer Nanolayers"; Macromolecules 2016, 49, 4647-4655.
- [30] Wu, X.; Emanuel, I. C.; Austen, A. "Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities"; J. Phys. Chem. B. 2003, 107, 6170-6178.
- [31] Tabary, N.; Garcia-Fernandez, M.; Danède, F.; Descamps, M.; Martel, B. "Determination of the Glass Transition Temperature of Cyclodextrin Polymers"; Carbohydr. Polym. 2016, 148, 172-180.
- [32] Chen, F.; Peng, D.; Lam, C. H.; Tsui, O. K. C. "Confinement Effect on the Effective Viscosity of Plasticized Polymer Films"; Macromolecules 2015, 48, 7719-7726.