

بررسی خواص حرارتی و مکانیکی پلی یورتان‌های بر پایه GAP

احسان کمالی^۱، منصور شهیدزاده^{۲*}

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: Shahidzadeh@mut.ac.ir

(تاریخ وصول: ۹۲/۳/۲۰، تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۲/۲۰)

چکیده

گلاسیسیدیل آزید پلیمر (GAP) یک پیش پلیمر انرژی زا است که پلی یورتان‌های بر پایه آن به عنوان بایندر در فرمولاسیون پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی و مواد منفجره پلاستیکی استفاده می‌شود. در این مقاله خواص حرارتی پلی یورتان‌های بر پایه GAP از طریق آنالیز DSC، TGA و خواص مکانیکی آن‌ها مانند استحکام کششی، کرنش و سختی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته‌اند.

واژه‌های کلیدی: گلاسیسیدیل آزید پلیمر، پیشرانده‌های جامد، پلی یورتان، خواص حرارتی، خواص مکانیکی.

۱- مقدمه

پیشرانده مرکب^۳ دارای یک شبکه پلیمری است که توسط ذرات پودر شده اکسیدان و سوخت پر شده است. پیشرانده توسط شبکه‌ای شدن یا پخت بایندر پلیمری مایع، با استفاده از مقدار کمی عامل پخت، سخت می‌شود. بایندر مواد پراورشی جامد، اکسیدکننده و سایر افزودنی‌های موجود در فرمولاسیون پیشرانده جامد را به یکدیگر متصل می‌نماید. همچنین بایندر با جذب و پخش انرژی، مانع از رسیدن شوک‌های ناگهانی به ذرات پراورشی می‌شود [۱]. بایندرهای پلیمری بر اساس محتوی انرژی، به دو دسته بایندرهای خنثی (مانند پلی بوتادیان با هیدروکسیل انتهایی^۴ (HTPB) و بایندرهای پراورشی (نظیر گلاسیسیدیل آزید پلیمر^۵ (GAP)) تقسیم می‌شوند [۲].

رزین GAP یک نمونه از پلیمرهای آزیدی پراورشی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و گروه‌های پراورشی متیل آزید (-CH₂N₃) متصل به زنجیر اصلی پلی اتری است. رزین GAP نسبت به بایندرهای متداولی همچون HTPB و پلی بوتادیان با گروه انتهایی کربوکسیل^۶ (CTPB) آنتالپی تشکیل بالاتری دارد. رزین GAP قادر است به عنوان یک سیستم بایندر و نرم‌کننده پراورشی در تهیه مواد منفجره پلاستیکی^۷ (PBX) با انرژی بالا و در پیشرانده‌های جامد مرکب و دوپایه باعث افزایش کارایی آن‌ها گردد. این ترکیب علاوه بر استفاده در پیشرانده‌های با کارایی بالا می‌تواند در تهیه پیشرانده‌های با میزان آسیب‌پذیری پایین^۸ و پیشرانده‌های پاک^۹ مورد استفاده قرار گیرد [۳ و ۲]. حضور گروه‌های پراورشی آزیدی در زنجیر جانبی GAP و همچنین سازگاری GAP با اکسیدایزهای پراورشی مانند ADN و HNF باعث

۱- کارشناسی ارشد

۲- استادیار

6- Carboxyl Terminated Polybutadiene

7- Polymer-Bonded Explosive

8- Low Vulnerability Ammunition

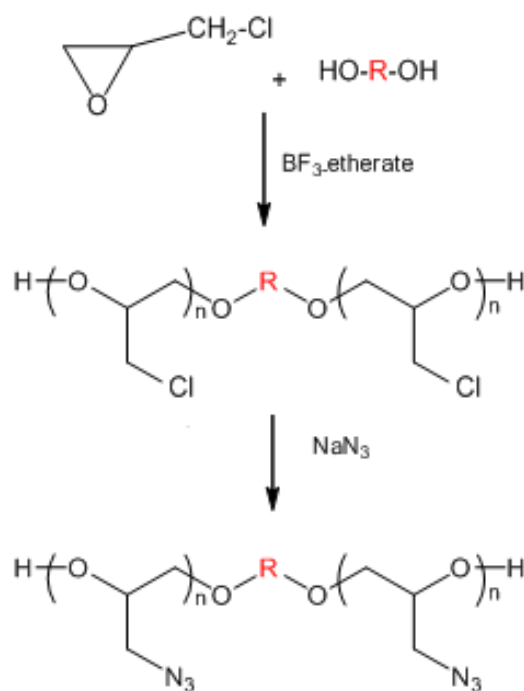
9- Green Propellants

3- Composite Propellant

4- Hydroxyl Terminated Polybutadiene

5- Glycidyl Azide Polymer

سنتز گردید[۹]. سنتز GAP طی دو مرحله پلیمریزاسیون و آزدیاسیون صورت می‌پذیرد[۱۰ و ۱۱]. در مرحله پلیمریزاسیون، مونومر اپی کلروهیدرین (ECH) طی واکنش پلیمریزاسیون حلقه‌گشای کاتیونی به پلی‌اپی‌کلروهیدرین تبدیل شده و در مرحله بعد رزین GAP از طریق فرآیند آزدیاسیون پلی‌اپی‌کلروهیدرین تهیه می‌شود. شماتیکی از روش سنتز دو مرحله‌ای GAP در شکل ۱ نشان داده شده است. مرحله آزدیاسیون در حلال آبی، حلال آلی و یا پلی‌اتیلن اکسید انجام می‌شود[۲].



شکل ۱- سنتز رزین GAP به روش دو مرحله‌ای[۱۳].

تبدیل پلی‌اپی‌کلروهیدرین به رزین GAP با مشاهده پیک 2100 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آزدی رزین GAP و عدم مشاهده پیک در 720 cm^{-1} مربوط به پیوند کربن-کلر در پلی‌اپی‌کلروهیدرین در طیف FTIR اثبات می‌شود[۲]. همچنین روش‌هایی برای سنتز رزین GAP طی فرآیند یک مرحله‌ای گزارش شده است[۱۲]. در این روش اپی‌کلروهیدرین در حضور سدیم آزید و آغازگر دی‌ال مستقیماً به رزین GAP تبدیل می‌شود (شکل ۲). از مزایای این روش به کوتاه شدن مدت زمان لازم برای تهیه رزین GAP و تبدیل شدن کامل اپی‌کلروهیدرین به رزین GAP اشاره شده است. ضمن اینکه این روش برای سنتز GAP با جرم مولکولی پایین مناسب است[۱۲].

شده است که ایمپالس ویژه^۱ بالاتری حاصل گردد[۴]. هر گروه آزدی ($-N_3$) دارای آنتالپی تشکیل $80\left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}\right)$ است و حدود ۲ ثانیه ایمپالس ویژه پیش‌رانه‌های جامد حاوی سوخت فلزی و حدود ۶ ثانیه ایمپالس ویژه پیش‌رانه‌های فاقد سوخت فلزی را افزایش می‌دهد[۵]. این پلیمر علاوه بر خواص حرارتی مناسب، دارای خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوبی از جمله گرانروی پایین‌تر و چگالی بالاتر در مقایسه با سایر پلیمرهای پراثری است. ضمن آن‌که GAP دارای دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تری نسبت به سایر پلیمرهای پراثری است[۶ و ۷]. از دیگر مزایای GAP می‌توان به ایمنی بالای آن اشاره کرد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی GAP در جدول ۱ فهرست شده است[۸].

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی رزین GAP[۸].

پلیمر	مقدار
فرمول تجربی واحد ساختاری	$C_3H_5N_3O$
وزن مولکولی هر واحد ساختاری $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$	۹۹/۱
وزن مولکولی متوسط $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$	۲۰۰۰
آنتالپی تشکیل $\left(\frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}\right)$	+۱۴۲۲
اکسیژن بالانس (درصد)	-۱۲۱/۱
محتوی نیتروژن (درصد)	۴۲/۴
گرما انفجار $\left(\frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}\right)$	+۳۴۲۹
حجم گازهای حاصل از احتراق $\left(\frac{\text{Lit}}{\text{Kg}}\right)$	۹۶۴
گرانروی (cP)	۴۲۸۰
چگالی $\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	۱/۲۹
دمای تجزیه $(^\circ\text{C})$	۲۱۶
حساسیت به ضربه (N.m)	۷/۹
حساسیت به اصطکاک (N)	۳۶۰

خواص فیزیکی- شیمیایی و حرارتی مناسب GAP باعث شده است که استفاده از این پلیمر به‌عنوان بایندر پیش‌رانه‌های جامد پراثری پلی‌اتر نرم شده با نترات استر^۲ (NEPE) مطرح شده و مطالعات بسیار زیادی بر روی خواص حرارتی و مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP صورت گیرد.

۱-۱- سنتز GAP

رزین GAP اولین بار توسط واندنبرگ در سال ۱۹۷۲ از طریق واکنش سدیم آزید با پلی‌اپی‌کلروهیدرین^۳ (PECH) در دی‌متیل فرم آمید

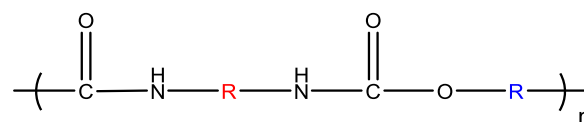
1- Specific Impulse
2- Nitrate Ester Polyether
3- Polyepichlorohydrin

۲- پلی یورتان های بر پایه GAP

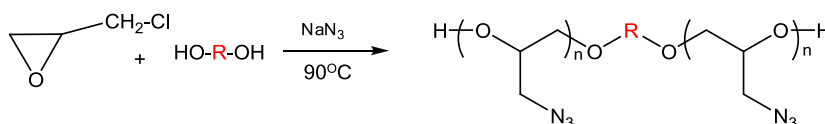
رزین GAP توسط یک عامل پخت^۱ مناسب به زنجیرهای بلند پلی یورتانی تبدیل می شود. پلی یورتان ها مطابق با واکنش ۱ از واکنش مولکول های حاوی بیش از یک گروه ایزوسیانات (معمولاً دی ایزوسیانات) و مولکول های حاوی بیش از یک گروه هیدروکسیل (معمولاً دی ال) به دست می آیند [۱۴].

انتخاب عامل پخت مناسب یکی از عوامل مؤثر برای دستیابی به بهترین میزان پارامترهای مکانیکی مانند تنش^۲، کرنش^۳ و سختی^۴ است [۱۵]. از جمله پرکاربردترین عوامل پخت برای تهیه پلی یورتان های GAP می توان به ایزوسیانات های دو عاملی مانند تولوئن دی ایزوسیانات^۵ (TDI)، ایزوفرن دی ایزوسیانات^۶ (IPDI) و ایزوسیانات های سه عاملی مانند دسمودر N-100^۷ اشاره نمود.

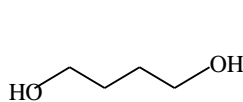
(۱)



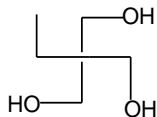
از آنجایی که رزین GAP از گروه هیدروکسیل نوع دوم در ساختار مولکولی خود برخوردار است، بنابراین سرعت واکنش پخت کمتری نسبت به پلیمرهای حاوی گروه های هیدروکسیل نوع اول (مانند HTPB) دارد. از طرف دیگر واکنش پذیری گروه های هیدروکسیل انتهایی نوع دوم GAP با ایزوسیانات برابر با



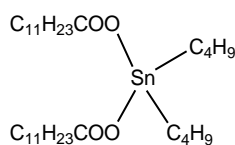
شکل ۲- سنتز رزین GAP به روش تک مرحله ای [۱۲].



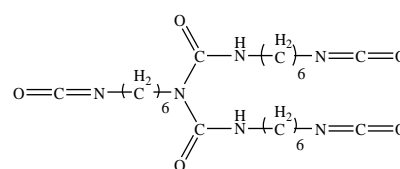
۱ و ۴- بوتان دی ال



تری متیلول پروپان (TMP)



دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL)



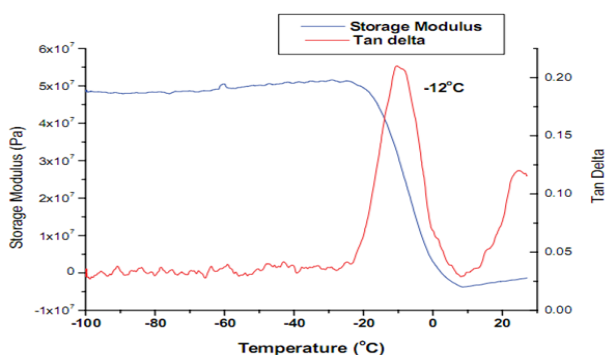
دسمودر N-100

شکل ۳- ساختار شیمیایی برخی از اجزای مورد نیاز برای پخت GAP.

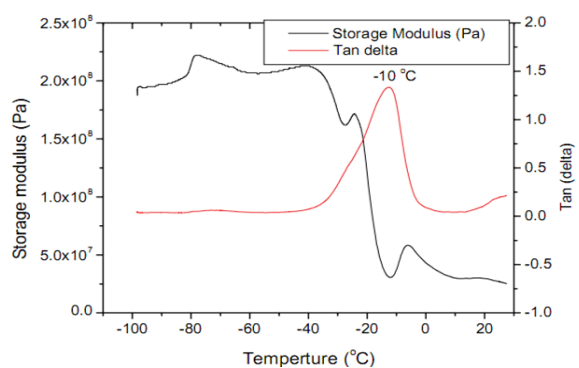
8- Dibutyltin Dilaurate
9- Chain Extender
10- Crosslink Agent

1- Curing Agent
2- Stress
3- Strain
4- Hardness
5- Toluene Diisocyanate
6- Isophoronediiisocyanate
7- Desmuder N-100

از آنالیز حرارتی مکانیکی- دینامیکی^۳ (DMTA) برای بررسی شاخصه‌های ترمومکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP استفاده شده است. در آنالیز DMTA، تغییرات مدول ذخیره^۴ و فاکتور اتلاف (tanδ) به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری می‌شود. در شکل ۵، آنالیز DMTA پلی‌یورتان‌های تهیه شده توسط دو ایزوسیانات مختلف IPDI و TDI (با نسبت NCO/OH برابر یک) نشان داده شده است. دما در قله پیک تانژانت دلتا نشان‌دهنده دمای انتقال شیشه‌ای است. با توجه به دمای انتقال شیشه‌ای GAP پخت شده با IPDI (در حدود ۱۲ °C-) و پلی‌یورتان حاصل از واکنش پخت GAP با TDI (در حدود ۱۰ °C-)، اختلاف قابل ملاحظه‌ای در دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌یورتان‌ها دیده نمی‌شود. همچنین با توجه به دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به GAP خالص (۴۵ °C-) و با توجه به نتایج آنالیز DMTA پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) بالاتری نسبت به GAP خالص دارند، که این افزایش دمای انتقال شیشه‌ای به دلیل شبکه‌ای بودن پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP است، که باعث کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری می‌شود.



شکل الف



شکل ب

شکل ۵- اندازه‌گیری‌های DMTA مربوط به پلی‌یورتان حاصل از واکنش GAP و IPDI (شکل الف) و پلی‌یورتان حاصل از واکنش GAP و TDI (شکل ب) (پلی‌یورتان‌ها با نسبت NCO/OH برابر یک تهیه شده است)^[۲].

نسبت استوکیومتری ایزوسیانات به هیدروکسیل که نقش تعیین‌کننده‌ای بر روی خواص نهایی پلی‌یورتان حاصل از GAP دارد، با توجه به نسبت $\frac{NCO}{OH}$ و طبق رابطه ۳ به دست می‌آید^[۱۷].

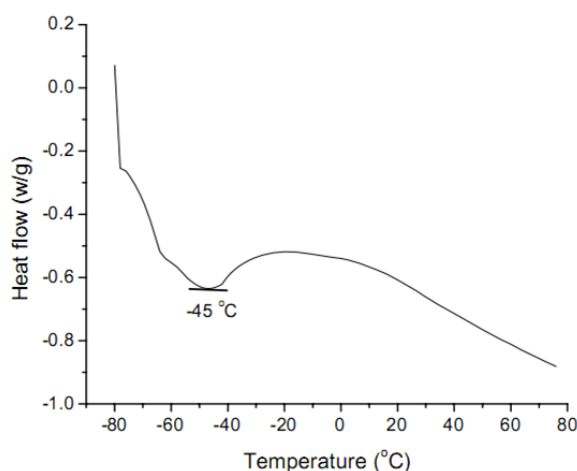
$$R = \frac{\sum eqNCO}{\sum eqOH} \quad (3)$$

در این رابطه $\sum eqNCO$ مقدار اکی‌والان کل مولکول‌های دارای گروه ایزوسیانات و $\sum eqOH$ مقدار اکی‌والان کل مولکول‌های دارای گروه عاملی هیدروکسیل شامل پیش پلیمر، شبکه کننده و زنجیر افزاینده است. مقادیر R بزرگ‌تر از یک و افزایش مقدار NCO موجب سخت شدن پلی‌یورتان می‌شود. این در حالی است که مقدار بالای گروه‌های هیدروکسیل به علت کامل نشدن واکنش پخت، منجر به تشکیل پلی‌یورتانی با خواص مکانیکی ضعیف از جمله استحکام کششی و مدول کششی پایین خواهد شد^[۲].

۳- خواص حرارتی رزین GAP

۳-۱- دمای انتقال شیشه‌ای

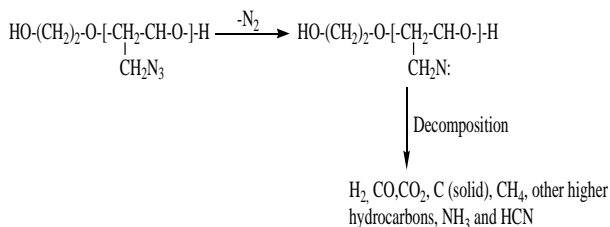
دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) یکی از خواص حرارتی مهم بایندهای مورد استفاده در فرمولاسیون پیشرانده‌های جامد است. در دمای انتقال شیشه‌ای، پلیمر از یک ماده سخت، شکننده و شیشه‌ای مانند به یک ماده نرم، منعطف و لاستیکی تغییر شکل پیدا می‌کند. خواص فیزیکی زیادی از جمله ضریب انبساط حرارتی، ظرفیت گرمایی، ضریب شکست، اتلاف مکانیکی^۳ و خواص الکتریکی، در دمای انتقال شیشه‌ای به شکل محسوسی تغییر می‌کنند. در شکل ۴ گرمانگاشت DSC مربوط به رزین GAP در دماهای پایین نشان داده شده است که دمای انتقال شیشه‌ای برابر با ۴۵ °C- را برای این پلیمر نشان می‌دهد^[۲].



شکل ۴- گرمانگاشت DSC مربوط به رزین GAP در دماهای پایین^[۲].

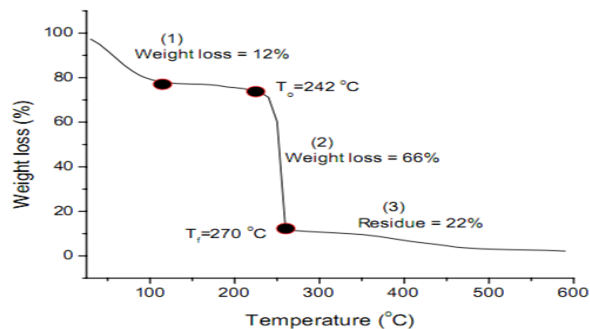
3- Dynamic Mechanical Thermal Analysis
4- Storage Module

1- Glass Transition Temperature
2- Mechanical Damping

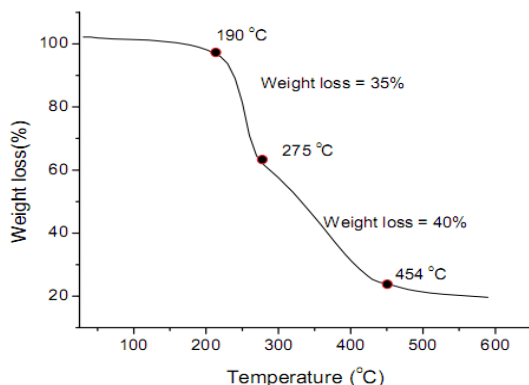


شکل ۷- مکانیسم و محصولات حاصل از تجزیه حرارتی رزین GAP [۱۹].

آنالیز TGA پلی‌یورتان حاصل از واکنش GAP با IPDI در شکل ۹ نشان داده شده است. در این شکل دو مرحله تخریب دیده می‌شود. اولین مرحله تخریب در دمای 190°C آغاز شده و مربوط به تخریب گروه‌های آزیدی در بخش نرم پلی‌یورتان می‌باشد. در این مرحله ۳۵ درصد کاهش وزن وجود دارد. دومین مرحله تخریب در دمای 275°C آغاز می‌شود. این مرحله از تخریب مربوط به بخش سخت پلی‌یورتان است و در حدود ۴۰ درصد کاهش وزن طی این مرحله مشاهده شده است [۲]. نتایج شکل‌های ۸ و ۹ نشان می‌دهند که پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP نسبت به GAP خالص از پایداری حرارتی بالاتری برخوردارند.



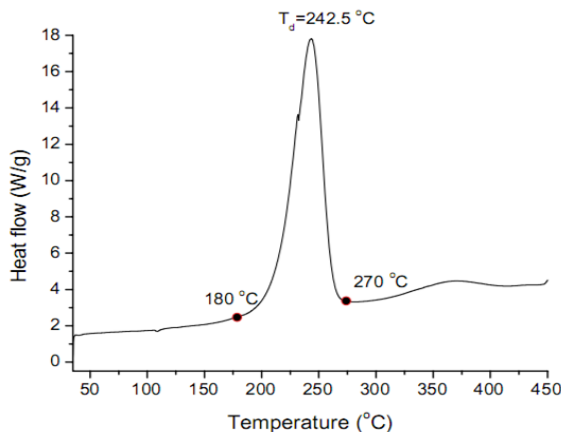
شکل ۸- گرمانگاشت TGA مربوط به GAP خالص [۲].

شکل ۹- گرمانگاشت TGA مربوط به پلی‌یورتان حاصل از واکنش GAP و IPDI (پلی‌یورتان با نسبت NCO/OH برابر یک تهیه شده است) [۲].

۳-۲- مطالعه رفتار تخریبی رزین GAP

تجزیه حرارتی بایندر نقش تعیین‌کننده‌ای در رفتار احتراقی پیش‌رانه‌های جامد مرکب دارد، لذا مطالعه رفتار تجزیه حرارتی مواد پلیمری پیش‌رانه‌های جامد، ضروری است. از آنالیز کالری‌متری روبش دیفرانسیلی^۱ (DSC) و آنالیز وزن سنجی حرارتی^۲ (TGA) برای مطالعه رفتار تخریب حرارتی رزین GAP و پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP استفاده شده است [۸ و ۱۸].

گرمانگاشت^۳ DSC مربوط به رزین GAP یک پیک گرمازا را در گستره دمایی $180 - 273^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد (شکل ۶). قله پیک در دمای $242.5 \pm 5^\circ\text{C}$ قرار دارد. این پیک به حذف نیتروژن از گروه‌های آزیدی نسبت داده می‌شود. از طرف دیگر پیک کوچکی در دمای 360°C مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به ازهم‌پاشیدگی زنجیر اصلی پلی اتری GAP نسبت داد [۲]. مکانیسم تجزیه حرارتی دو مرحله‌ای رزین GAP و محصولات حاصل از آن در شکل ۷ نشان داده شده است [۱۹]. تجزیه حرارتی رزین GAP خالص توسط TGA نیز مورد بررسی قرار گرفته است که یک نمونه گرمانگاشت TGA برای GAP در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۶- گرمانگاشت DSC مربوط به رزین GAP خالص [۲].

گرمانگاشت TGA سه مرحله تخریب را برای رزین GAP نشان می‌دهد. اولین کاهش وزن مربوط به حذف حلال و رطوبت است. مرحله دوم کاهش وزن که در حدود ۶۶ درصد می‌باشد، مربوط به تخریب گرمازا گروه‌های آزیدی است. آخرین مرحله کاهش وزن، مربوط به تخریب آهسته باقی‌مانده پلیمر (زنجیر اصلی پلی اتری) است. این مرحله بدون آزاد شدن انرژی قابل ملاحظه‌ای صورت می‌پذیرد و هیچ پیک گرمایی پس از تخریب گروه‌های پزانرژی آزیدی مشاهده نشده است [۲].

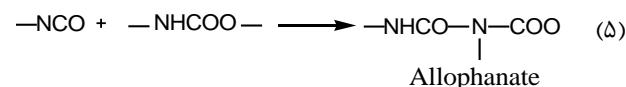
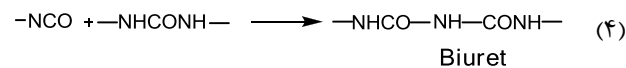
1- Differential Scanning Calorimetry
 2- Thermal Gravimetric Analyses
 3- Thermogram

۴- خواص مکانیکی پلی یورتان‌های بر پایه GAP

برای بررسی خواص مکانیکی پلی یورتان‌های مختلف بر پایه GAP، شبکه‌هایی با استفاده از عوامل پخت مختلف (MDCI^۱، IPDI و TDI^۲) و با نسبت‌های مختلف تهیه شده‌اند. نتایج آزمون کشش نشان می‌دهد که استحکام کششی به صورت زیر تغییر کرده است [۴]:

$$\text{MDCI} > \text{IPDI} > \text{TDI}$$

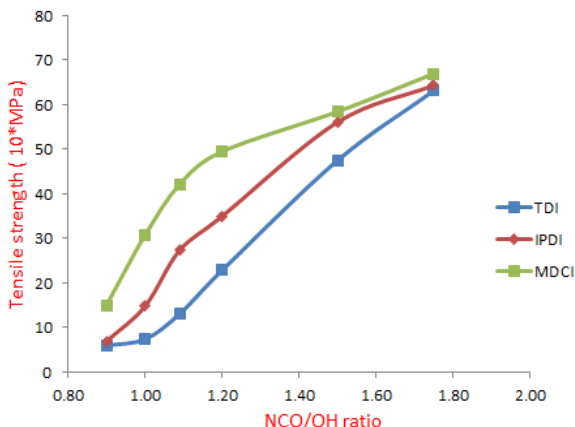
عامل پخت TDI به علت ساختار آروماتیک خود نسبت به ایزوسیانات‌های آلیفاتیک MDCI و IPDI واکنش‌پذیرتر است. پلی یورتان‌های پخت شده با ایزوسیانات آروماتیک TDI به دلیل فعالیت بالای TDI که منجر به واکنش‌های جانبی تشکیل بی اوره^۳ و آلفانات^۴ می‌شود (واکنش‌های ۴ و ۵) [۲۰]، نسبت به پلی یورتان‌های پخت شده با ایزوسیانات‌های آلیفاتیک MDCI و IPDI از استحکام کششی کمتری برخوردارند. همچنین استحکام کششی و ازدیاد طول^۵ بالای پلی یورتان‌های پخت شده با دی ایزوسیانات‌های آلیفاتیک IPDI و MDCI نسبت به دی ایزوسیانات آروماتیک TDI را می‌توان به تشکیل شبکه‌های منظم سه بعدی پلی یورتان‌های حاصل از آن‌ها به دلیل سرعت واکنش‌پذیری پایین‌تر ایزوسیانات‌های آلیفاتیک MDCI و IPDI نسبت داد.



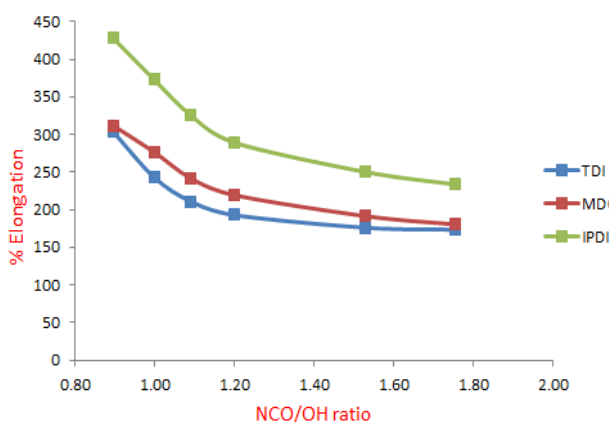
شکل‌های ۱۰ و ۱۱ به ترتیب اثر نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل (R) را بر روی استحکام کششی و ازدیاد طول نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش مقدار NCO استحکام کششی افزایش می‌یابد اما ازدیاد طول نمونه با افزایش مقدار R ابتدا کاهش و سپس ثابت باقی مانده است. افزایش نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل باعث افزایش دانسیته اتصالات عرضی^۶ و در نتیجه منجر به افزایش استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول نمونه شده است.

در شکل ۱۲ منحنی سختی GAP در حال پخت با دسمودر N-100 بر حسب زمان واکنش و مقدار R نشان داده شده است. برای همه نمونه‌ها وابسته به فرمولاسیون آن‌ها مدت زمانی لازم است تا بتوان سختی آن‌ها را اندازه گرفت. با گذشت زمان سختی نمونه‌ها افزایش می‌یابد و بعد از زمان خاصی، سختی به مقدار ثابتی می‌رسد، که نشان‌دهنده

کامل شدن واکنش پخت است. نمونه‌های با R برابر با ۰/۷ و ۰/۸ مدت زمان بیشتری برای کامل شدن فرآیند پخت نیاز دارند. این امر ممکن است به دلیل فقدان ایزوسیانات کافی برای واکنش با GAP باشد که باعث می‌شود مقداری از پیش پلیمر به صورت پخت نشده باقی بماند.



شکل ۱۰- اثر نسبت NCO/OH بر روی بیشینه استحکام کششی GAP شبکه‌ای شده با ایزوسیانات‌های مختلف [۴].



شکل ۱۱- اثر نسبت NCO/OH بر ازدیاد طول GAP شبکه‌ای شده با ایزوسیانات‌های مختلف [۴].

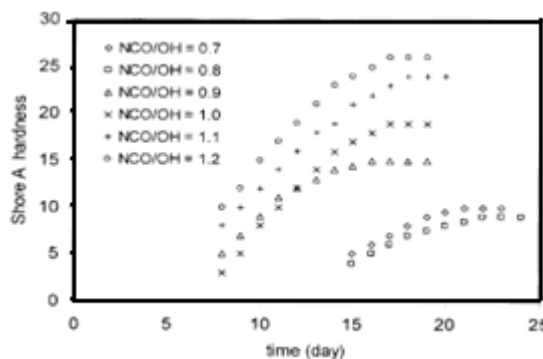
نمونه‌هایی که با مقدار R برابر با ۰/۷ پخت شده‌اند سختی بالاتری نسبت به R برابر با ۰/۸ دارند که ممکن است به دلیل خطای اندازه‌گیری برای سیستم‌های هتروژن باشد. در شکل ۱۳ منحنی سختی نهایی به عنوان تابعی از مقدار R آورده شده است. این منحنی نشان می‌دهد که با افزایش مقدار R سختی نمونه‌ها افزایش یافته است.

- 1- Methylene Bis(Cyclohexyl Isocyanate)
- 2- Toluene Diisocyanate
- 3- Biuret
- 4- Allophanate
- 5- Elongation
- 6- Cross-linked Density

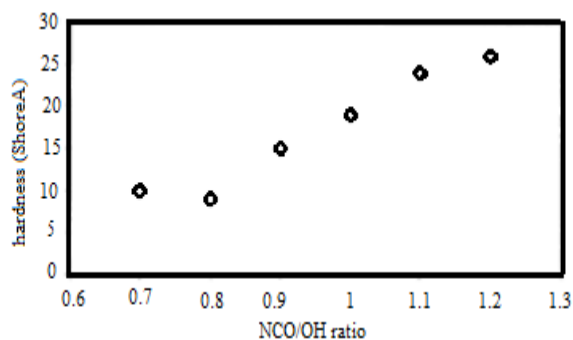
در پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی را با مشکل مواجه ساخته است. به همین دلیل، تحقیقات مختلفی برای بهبود خواص مکانیکی پیشرانه‌های بر پایه GAP صورت گرفته است که می‌توان به استفاده از نرم‌کننده پزانرژی گلیسیدیل آزید پلیمر با گروه‌های انتهایی آزیدی (GAPA) [۱۲] و یا تهیه کوپلیمرهای دسته‌ای و کوپلی‌یوتان‌های GAP با پلیمرهایی با اسکلت انعطاف‌پذیر مانند پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، پلی‌کاپرولاکتون (PCP) و HTPB اشاره کرد [۲۲ و ۳].

۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله، به بررسی مطالعات صورت گرفته بر روی خواص حرارتی و مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP پرداخته شد. مطالعات حرارتی صورت گرفته بر روی رزین GAP نشان داد که با شبکه‌ای شدن GAP دمای انتقال شیشه‌ای و پایداری حرارتی افزایش می‌یابد. همچنین مطالعات صورت گرفته بر روی خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP (آزمون کشش و آزمون سختی) نشان داد که با افزایش نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل، استحکام کششی و سختی به علت افزایش دانسیته اتصالات عرضی افزایش می‌یابد. این در حالی است که، ازدیاد طول با افزایش نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل ابتدا کاهش یافته و سپس ثابت باقی‌مانده است. بایستی توجه داشت که علی‌رغم این‌که رزین GAP از گرمای تشکیل و چگالی بالایی برخوردار است که باعث افزایش عملکرد و سرعت سوزش پیشرانه‌های جامد می‌گردد، وجود گروه‌های آزیدی باعث ایجاد مشکلاتی در پخت رزین GAP و کاهش زمان ذخیره‌سازی (Shelf life) می‌شود که موجب ایجاد محدودیت در استفاده از این پلیمر در فرمولاسیون ترکیبات پزانرژی شده است. از آنجایی‌که خواص مکانیکی پیشرانه‌های جامد وابسته به خواص مکانیکی بایندر پلیمری است، بنابراین بهینه‌سازی دمای انتقال شیشه‌ای و خواص مکانیکی رزین GAP امری ضروری برای استفاده از این پلیمر در فرمولاسیون مواد پزانرژی و به‌خصوص پیشرانه‌های جامد است.



شکل ۱۲- منحنی سختی GAP در حال شبکه‌ای شدن با دسمودر N-100 به‌عنوان تابعی از زمان واکنش در مقادیر مختلف R در دمای ۶۰°C [۴].



شکل ۱۳- سختی نهایی GAP شبکه‌ای شده با دسمودر N-100 به‌عنوان تابعی از مقدار R در دمای ۶۰°C [۴].

علی‌رغم خواص حرارتی مطلوب رزین GAP که منجر به افزایش ایمپالس ویژه و سرعت سوزش می‌گردد، نتایج بسیاری از مطالعات صورت گرفته بر روی خواص مکانیکی و حرارتی پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP، حاکی از خواص مکانیکی ضعیف و دمای شیشه‌ای شدن بالای پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP است [۲۱ و ۱۳]. خواص مکانیکی ضعیف (مانند مدول کششی پایین) و دمای انتقال شیشه‌ای بالای پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP، استفاده از رزین GAP به‌عنوان بایندر

مراجع

- [1] Colcolugh, M. E.; Paul, N. C. "Nitramited Hydroxyl-Terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties."; J. Am. Chem. Soc., 1996, 10, 97-103.
- [2] Alkaabi, K. "The Synthesis, Chemical and Physical Characterization of Selected Energetic Binder Systems."; Ph. D. Thesis, Stellenbosch University, 2009.
- [3] Byoung, S. M.; Seung, W. K. "Characterization of Segmented Block Copolyurethane Network Base on Glycidyl Azide Polymer and Polycaprolactone."; J. Macro. Res., 2007, 15, 5-233.
- [4] Mathew, S.; Manu, S. K.; Varghese, T. L. "Thermomechanical and Morphological Characteristics of Cross-Linked GAP and GAP-HTPB Networks with Different Diisocyanate."; Propplants. Explos. Pyrotech., 2008, 33, 146-152.
- [5] Aronson, J. "The Synthesis and Characterization of Energetic Materials from Sodium Azide."; Ph. D. Thesis, Institute of technology, Georgia, 2004.
- [6] Eroglu, M. S.; Guven, O. "Thermal Decomposition of Poly(Glycidyl Azide) as Studied by High-Temperature FTIR and Thermogravimetry."; J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61, 201-206.
- [7] Eroglu, M. S.; Guven, O. "Spectroscopic and Thermal Characterization of Poly(Glycidyl Azide) Converted from Polyepichlorohydrin."; J. Appl. Polym. Sci., 1996, 60, 1361-1367.
- [8] Meyer, R.; Homburg, A. "Explosives."; Wiley-VCH, 6rd edition, Weinheim, 2007.
- [9] Vandenburg, E. J. "Polymers Containing Azidomethyl Side Chains."; US Patent 3,645,917, 1972.
- [10] Frankel, M. B.; Flanagan, J. E. "Energetic Hydroxyl Terminated Azide Polymer."; US Patent 4,268,450, 1981.

- [11] Mohan, Y. M.; Mani. Y.; Raju. K. M. "Synthesis of Azido Polymers as Potential Energetic Propellant Binders."; *Designed Monomers and Polymers*, 2006, 9, 201-236.
- [12] Ahad, E. "Direct Conversion of Epichlorohydrin to Glycidyl Azide Polymer."; US Patent 4,891,438, 1990.
- [13] Mohan, Y. M.; Raju. K. M. "Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Azido Polymers as High Energy Plactisizers."; *Int. J. Polym.*, 2005, 9, 289-304.
- [14] Buist, J. M. "Developments in Polyurethane."; Elsevier Applied Science, London, 1978.
- [15] Sema, K; Saim, O. "Kinetics of Polyurethane Formation Between Glycidyl Azide Polymer and a Triisocyanate."; *J. App. Poly. Sci.*, 2001, 81, 918-923.
- [16] Ampleman, G. "Glycidyl Azide Polymer."; US Patent 5,256,804, 1993.
- [17] Korobeinichev, O. P; Kuibida. L. V; Volkov. E. N; Shmakov. A. G. "Mass Spectrometric Study of Combustion and Thermal Decomposition of GAP."; *Combustion and Flame*, 2002, 129, 136-150.
- [18] Mohan, Y. M.; Raju, K. M. "Synthesis and Characterization of GAP-PEG Copolymers."; *Int. J. Polym.*, 2005, 54, 651-666.
- [19] Surendra, P. P; Sanjay. K. S; Dinkar. S. S; Jyotsna. V. T. "Role of Curing Agent on Decomposition and Explosion of Glycidyl Azide Polymer."; *J. Propul. Power*, 2000, 16, 723-725.
- [20] Nivcholson, J. W.; "The Chemistry of Polymers."; RSC, 3rd edition, London, 2006.
- [21] Merran, M. A. "Polyurethane Binder Systems for Polymer Bonded Explosives."; Defense science technology organization Edinburg weapons system, DSTO-GD-0492, 2006.
- [22] Min, B. S.; Baek. G.; Co. S. W. "Characterization of Polyetherer-Type GAP and PEG Blend Matrices Prepared with Varying Ratio of Different Curatives."; *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007, 13, 373-379.