

بررسی راهکارهای بهبود خواص حرارتی و مکانیکی پلی یورتان‌های بر پایه گلایسیدیل آزید پلیمر

احسان کمالی^۱، منصور شهیدزاده*^۲

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: Shahidzadeh@mut.ac.ir

(تاریخ وصول: ۹۳/۲/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۴)

چکیده

گلایسیدیل آزید پلیمر (GAP) بایندر الاستومری منحصر به فرد با گرمای تشکیل بالا و دانسیته بالا است که باعث ارتقاء خواص حرارتی و عملکردی پیشرانده‌های جامد مرکب می‌شود. با این حال GAP دارای دمای انتقال شیشه‌ای بالا و خواص مکانیکی ضعیف است که استفاده از این پلیمر را به عنوان بایندر در فرمولاسیون پیشرانده‌های جامد مرکب با محدودیت مواجه ساخته است. در این مقاله، فعالیت‌های انجام شده به منظور بهبود خواص مکانیکی و دمای انتقال شیشه‌ای پلی یورتان‌های بر پایه GAP از طریق تهیه کوپلیمرهای GAP با استفاده از پلیمرهای با اسکلت انعطاف پذیر همچون پلی اتیلن گلیکول (PEG)، پلی کاپرولاکتون (PCP) و پلی بوتادی ان با گروه هیدروکسیل انتهایی (HTPB) مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: گلایسیدیل آزید پلیمر، پیشرانده جامد مرکب، کوپلیمر، پلی اتیلن گلیکول، پلی کاپرولاکتون، پلی بوتادی ان با گروه هیدروکسیل انتهایی، خواص حرارتی و مکانیکی.

۱- مقدمه

دانسیته بالا ($1/3 \text{ g/cm}^3$) برخوردار است، که باعث ارتقاء خواص عملکردی و احتراقی پیشرانده‌های جامد می‌شود [۱-۳]. این شاخصه‌های مطلوب باعث شده است که GAP یکی از گزینه‌های مطرح برای استفاده در فرمولاسیون پیشرانده‌های پراورشی نیترات استر پلی‌اتر^۴ (NEPE) و دوپایه شبکه‌ای شده^۵ (XLDB) به عنوان بایندر به‌شمار آید. بایندر مورد استفاده در پیشرانده‌های جامد موشکی باید قادر به پذیرش نسبت‌های بارگذاری خیلی زیاد از بار جامد (تا ۸۰٪ حجمی) باشد.

پیشرانده‌های جامد مرکب کاربرد وسیعی در سیستم پیشرانده موشک-های پیشرفته دارند. در روند توسعه پیشرانده‌های جامد مرکب، دستیابی به پیشرانده‌های جامد مرکب پراورشی که همراه با حفظ خواص مکانیکی باشد، یکی از اهداف توسعه این دسته از پیشرانده‌ها به‌شمار می‌رود. گلایسیدیل آزید پلیمر^۳ (GAP) از مهم‌ترین بایندرهای الاستومری پراورشی است که از آنتالپی تشکیل ($1422 \text{ kJ/kg} +$) و

4- Nitrate Ester Polyether Propellants

5- Cross-Linked Double Base Propellants

۱- کارشناسی ارشد

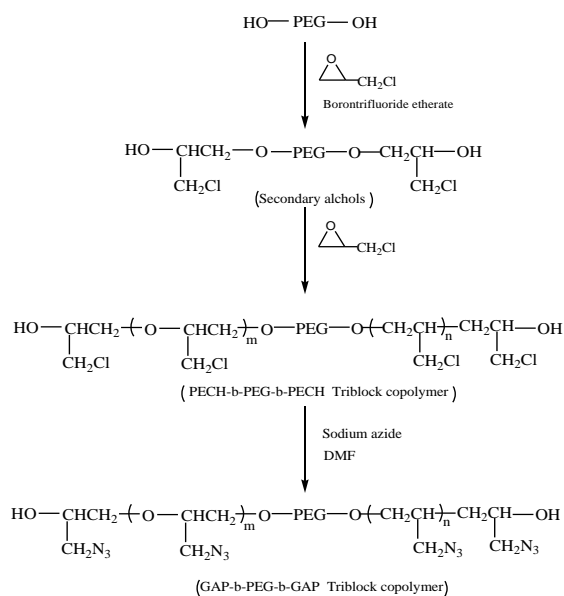
۲- استادیار

۲- سنتز کوپلی‌اترهای بر پایه GAP

۱-۲- تهیه کوپلی‌اترهای GAP-PEG-GAP

کوپلی‌اترهای^{۱۱} GAP-PEG-GAP توسط موهان و همکارانش به منظور بهبود دمای انتقال شیشه‌ای GAP تهیه شد [۱۳]. سنتز کوپلی-اترهای GAP-PEG-GAP در طی دو مرحله صورت گرفته است (شکل ۱). در مرحله نخست طی واکنش پلیمریزاسیون حلقه گشای اپی-کلروهیدرین (ECH) در حضور PEG به عنوان آغازگر، کوپلی‌اتر PECH-PEG-PECH تشکیل شده و در مرحله بعد طی واکنش آزداسیون کوپلی‌اتر PECH-PEG-PECH در حضور سدیم آزید، کوپلی‌اتر GAP-PEG-GAP تهیه شده است. دمای انتقال شیشه‌ای کوپلی‌اترهای GAP-PEG-GAP با استفاده از آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی^{۱۲} (DSC) مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۲).

حضور گروه‌های منعطف PEG در کوپلی‌اترهای GAP-PEG-GAP باعث شده است که این کوپلی‌مرها دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تری (در حدود °C ۷۲-) نسبت به GAP (در حدود °C ۴۵-) داشته باشند. همچنین وجود یک دمای انتقال شیشه‌ای در گرمانگاشت DSC نشان دهنده امتزاج پذیری بلوک‌های GAP و PEG است. بنابراین با تهیه کوپلی‌اترهای GAP-PEG-GAP، دمای انتقال شیشه‌ای GAP در حدود ۶۰ درصد بهبود یافته است.



شکل ۱- شماتیکی از تهیه کوپلیمر GAP-PEG-GAP [۱۳].

همچنین بایندر بایستی از دمای انتقال شیشه‌ای^۱ پایینی برخوردار باشد تا در محدوده وسیعی از دما از خود رفتار ویسکوالاستیک^۲ نشان دهد [۴]. از آنجایی که پایین بودن جرم مولکولی محصولات احتراقی پیشرانده باعث افزایش ایمپالس ویژه می‌گردد، بایندر پیشرانده بایستی از ترکیب شیمیایی مناسبی برخوردار باشد تا محصولات احتراقی با جرم مولکولی پایین تشکیل شود [۵]. همچنین بایندر باید تا حد امکان آنتالپی تشکیل بالایی داشته باشد تا ایمپالس ویژه^۳ بالاتری حاصل شود. در نهایت بایندر شبکه‌ای شده باید توانایی تحمل تنش‌های مختلف را بدون گسیختگی بافت پیشرانده داشته باشد و در واقع رفتار ویسکوالاستیک مناسبی را از خود نشان دهد [۶].

با این وجود گزارش شده است که پیشرانده‌های بر پایه GAP به دلیل حضور گروه‌های جانبی سخت و صلب متیل آزید متصل به اسکلت زنجیری GAP باعث کاهش انعطاف‌پذیری اسکلت زنجیری GAP شده است، از دمای انتقال شیشه‌ای (دمایی که پایین‌تر از آن بایندر به سرعت خواص الاستومری خود را از دست می‌دهد و به یک ماده سخت، صلب و شیشه‌ای مانند تبدیل می‌شود) بالایی برخوردار هستند [۷ و ۸]. همچنین به دلیل آنکه GAP از گزینه‌های مطرح برای استفاده در پیشرانده‌های NEPE که از بایندر پرانرژی و نرم کننده پرانرژی در فرمولاسیون خود بهره می‌برد امتزاج‌پذیری^۴ پایینی با نرم کننده پرانرژی نیترات استر همچون بوتان تری ال تری نیترات^۵ (BTTN) و تری‌متیلول اتان تری نیترات^۶ (TMETN) نشان می‌دهد [۹]. به علت خواص حرارتی مناسب GAP، در سرتاسر دنیا کارهای تحقیقاتی گسترده‌ای برای تهیه محصولات مختلفی از GAP انجام شده است. از جمله این تحقیقات می‌توان به تهیه GAP‌های شبکه‌ای شده [۱۰]، GAP‌های دارای گروه‌های انتهایی آزیدی^۷ (GAPA) [۱۱]، تهیه GAP با روش سنتز مستقیم [۱۲]، کوپلی‌مرهای دسته‌ای GAP-PEG [۱۳]، GAP-HTPB [۱۴]، GAP-THF [۱۵] و کوپلی‌بورتان‌های GAP-PEG [۱۶ و ۹] و GAP-PCP [۱۷] اشاره کرد. در این مطالعه به بررسی نتایج به دست آمده برای بهبود خواص مکانیکی و حرارتی GAP از طریق کوپلیمر کردن GAP با پلیمرهای با اسکلت زنجیری منعطف همچون پلی اتیلن گلیکول^۸ (PEG)، پلی کاپرولاکتون^۹ (PCP) و پلی بوتادی‌ان با گروه انتهایی هیدروکسیل^{۱۰} (HTPB) پرداخته می‌شود.

11- Copolyethers
12- Differential Scanning Calorimetry

1- Glass Transition Temperature
2- Viscoelastic
3- Specific Impulse
4- Compatibility
5- Butanetriol Trinitrate
6- Trimethylolethane Trinitrate
7-Azido-Terminated Glycidyl Azide Polymer
8- Poly(Ethylene Glycol)
9- Poly(Caprolactone)
10- Hydroxyl Terminated Poly(Butadiene)

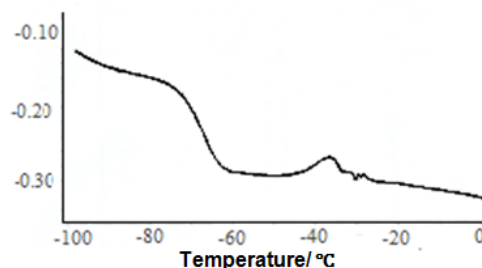
هرچند این روش مزیت وارد کردن گروه‌های پراثری آزیدی را به ساختار کوپلیمر بر پایه HTPB ایجاد می‌کند، ولی سنتز آن ممکن است همراه با واکنش‌های جانبی و افزایش ویسکوزیته پیش‌پلیمر تهیه شده باشد [۱۸].

۳- سنتز کوپلی یورتان‌های بر پایه گلیسیدیل آزید پلیمر

۳-۱- کوپلی یورتان‌های بر پایه GAP-PEG

به منظور بهبود خواص مکانیکی GAP، سان مین و همکارانش کوپلی یورتان‌های دسته‌ای^۱ GAP-PEG را با نسبت‌های مختلفی از دو ایزوسیانات ایزوفرون دی ایزوسیانات^۲ (IPDI) و دسمودر^۳ N-100 و با استفاده از مخلوط کاتالیستی تری فنیل بیسموت^۴ (TPB) و دی نیتروسالیسیلیک اسید^۵ (DNSA) تهیه نموده و به بررسی شاخصه‌های این کوپلی یورتان‌ها از جمله تورم^۶، خواص مکانیکی و خواص حرارتی پرداختند [۹].

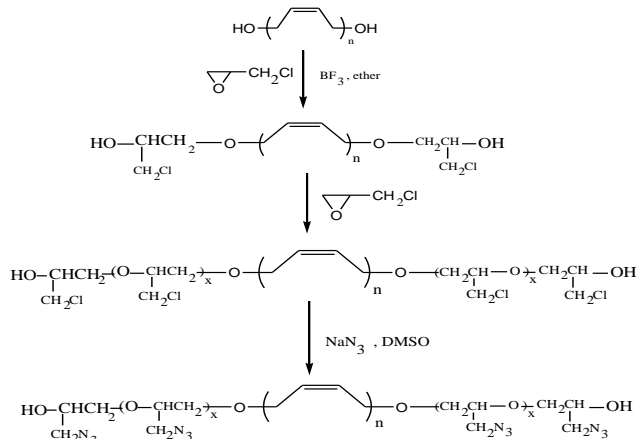
برای تعیین دانسیته اتصالات عرضی^۷ (v_e) و وزن مولکولی بین دو اتصال^۸ (M_c) از آنالیز تورم استفاده شده است. دانسیته اتصالات عرضی (v_e) و وزن مولکولی بین دو اتصال (M_c) پارامترهای بسیار مهمی برای تعیین شاخصه‌های شبکه‌های سه بعدی از جمله دمای انتقال شیشه‌ای، مدول الاستیک^۹ و کرنش^{۱۰} می‌باشند [۹]. افزایش مقدار M_c باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و همچنین افزایش میزان کرنش نمونه شبکه‌ای شده می‌شود. دسمودر N-100 یک عامل پخت سه عاملی است که می‌تواند علاوه بر پخت پیش‌پلیمر به عنوان عامل اتصالات عرضی^{۱۱} عمل نموده و باعث شبکه‌ای شدن نمونه شود. شکل ۴ اثر غلظت عامل پخت N-100 را بر روی M_c شبکه‌های کوپلی-یورتانی نشان می‌دهد. افزایش غلظت دسمودر N-100 باعث افزایش دانسیته اتصالات عرضی و در نتیجه کاهش M_c گردیده است. همچنین با افزایش مقدار PEG، M_c کاهش می‌یابد. این کاهش در مقدار M_c به ساختار منظم PEG نسبت داده می‌شود. ساختار منظم PEG باعث می‌شود که حجم آزاد^{۱۲} کوپلی یورتان‌های حاصله کاهش یافته و در نتیجه باعث کاهش M_c می‌گردد. بنابراین کاهش مقدار حجم آزاد به دلیل افزایش محتوی PEG باعث تشکیل شبکه‌های مستحکم‌تر (یعنی دانسیته اتصالات عرضی بالاتر) با مقدار M_c پایین‌تر شده است.



شکل ۲- منحنی DSC برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر GAP-PEG(200)-GAP [۱۳].

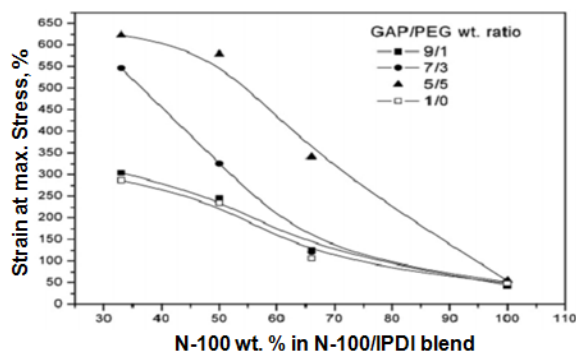
۲-۲- سنتز کوپلی اتر GAP-BD-GAP

یکی از روش‌های بهینه‌سازی خواص انرژتیک HTPB وارد کردن مونومرهای پراثری در زنجیر پلیمری از طریق پلیمریزاسیون حلقه-گشا با ماکرو آغازگر HTPB است. سانداراجان و همکارانش به منظور دستیابی به باندیری که از خواص مکانیکی و فرآیندپذیری مطلوب و ظرفیت پذیرش بار جامد بالایی برخوردار باشد و همچنین دارای خاصیت انرژزیایی باشد، کوپلیمر سه دسته‌ای بوتادی‌ان و گلیسیدیل آزید (GAP-PB-GAP) را تهیه کردند [۱۸]. برای سنتز این کوپلیمر، ابتدا کوپلیمر سه دسته‌ای بوتادی‌ان و پلی‌ایپیل کلروهیدرین (PECH-PB-PECH) از طریق پلیمریزاسیون حلقه‌گشا و کاتیونی ایپیل کلروهیدرین با HTPB و در حضور کاتالیست BF_3 اتری تهیه شده و سپس در مرحله بعد، از آزیداسیون این رزین با سدیم آزید، کوپلیمر دسته‌ای GAP-PB-GAP تهیه شده است (شکل ۳).



شکل ۳- سنتز کوپلیمر GAP-PB-GAP [۱۸].

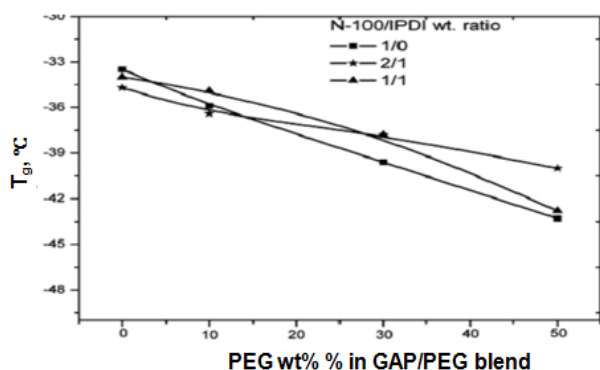
- 1- Block Copolyurethane
- 2- Isophorone Diisocyanate
- 3- Desmuder N-100
- 4- Triphenyl Bismuth
- 5- Dinitrosalicylic Acid
- 6- Swelling
- 7- Cross-link density
- 8- Molecular weight of the polymer chains between cross-link points
- 9- Elastic module
- 10- Strain
- 11- Crosslink agent
- 12- Free volume



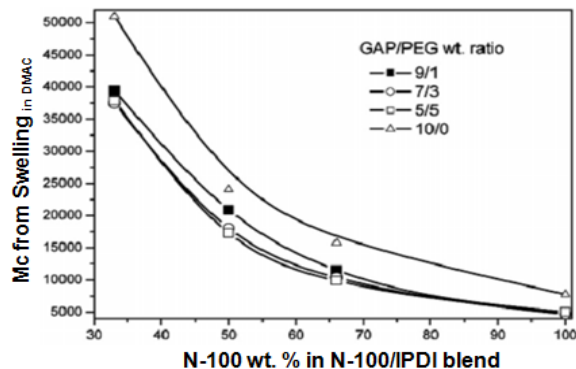
شکل ۶- اثر غلظت N-100 بر کرنش شبکه‌های کوپلی یورتانی تهیه شده با نسبت‌های مختلف GAP-PEG [۹].

شکل ۷ تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای کوپلی یورتان‌های GAP-PEG را براساس نسبت وزنی GAP:PEG نشان می‌دهد. به دلیل آنکه مقدار دمای انتقال شیشه‌ای برای PEG (در حدود -63°C) کمتر از GAP (در حدود -49°C) می‌باشد بنابراین با افزایش محتوی PEG مقدار دمای انتقال شیشه‌ای کاهش یافته است (شکل ۷). همچنین همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود زمانی که تنها از N-100 برای پخت کوپلی یورتان‌ها استفاده شده است، دمای انتقال شیشه‌ای به صورت خطی با افزایش محتوی PEG، کاهش یافته است.

شبکه‌های تشکیل شده با N-100 نسبت به شبکه‌های تشکیل شده با مخلوط IPDI و N-100 یکنواخت‌تر هستند. از آنجایی که N-100 از واکنش پذیری بالاتری نسبت به IPDI برخوردار می‌باشد و از طرف دیگر به دلیل بالاتر بودن واکنش پذیری PEG (به دلیل آن‌که PEG دارای گروه‌های هیدروکسیل نوع اول و GAP دارای گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم می‌باشد) نسبت به GAP، بنابراین انتظار می‌رود که در مخلوط GAP و PEG ابتدا PEG با ایزوسیانات واکنش داده و سپس GAP با ایزوسیانات وارد واکنش شود.



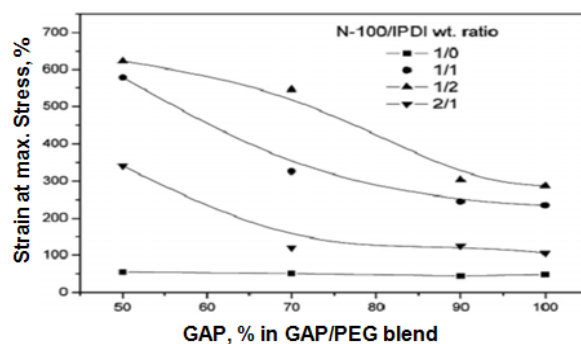
شکل ۷- دمای انتقال شیشه‌ای شبکه‌های کوپلی یورتانی تهیه شده با نسبت‌های مختلف GAP-PEG [۹].



شکل ۴- اثر غلظت عامل پخت N-100 بر مقادیر M_c شبکه‌های کوپلی یورتانی GAP-PEG [۹].

هدف اصلی از تهیه کوپلی یورتان‌های GAP-PEG ارتقاء خواص مکانیکی و بهبود دمای انتقال شیشه‌ای بایندهای GAP از طریق الحاق پلیمری با ساختار خطی و فاقد گروه‌های جانبی مثل PEG بوده است. اثر محتوی PEG بر روی کرنش کوپلی یورتان‌های برپایه GAP-PEG (شکل ۵) نشان می‌دهد که، کرنش در تنش ماکزیمم به طور قابل ملاحظه‌ای با افزایش محتوی PEG افزایش یافته است.

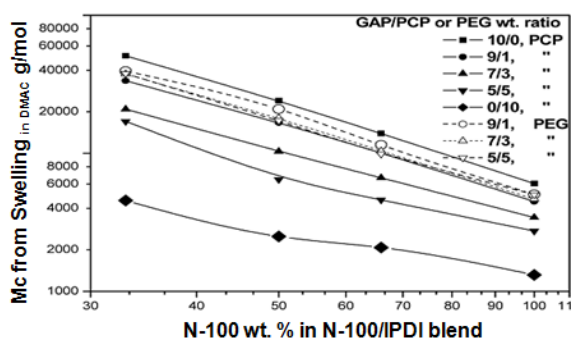
با کاهش غلظت N-100 و یا به عبارت دیگر با افزایش مقدار IPDI در مخلوط عامل پخت، M_c افزایش می‌یابد که باعث افزایش قابل توجه کرنش شبکه‌های کوپلی یورتانی شده است و این افزایش در میزان کرنش با افزایش محتوی PEG می‌تواند به میزان بالاتری صورت پذیرد. در حقیقت خواص تنش-کرنش شبکه پلیمری وابستگی زیادی به طول زنجیره‌های شبکه الاستومری دارند.



شکل ۵- اثر محتوی PEG بر کرنش کوپلی یورتان‌های برپایه GAP-PEG [۹].

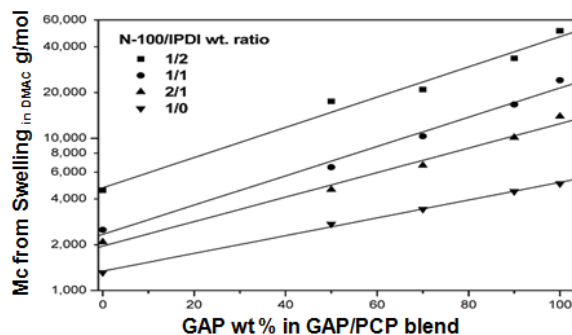
با این وجود شکل ۵ و ۶ نشان می‌دهند که با افزایش محتوی PEG به‌رغم کاهش M_c ، کرنش کوپلی یورتان‌ها افزایش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که ساختار خطی، منظم و بدون اتصالات جانبی PEG تاثیر بیشتری نسبت به M_c بر روی کرنش داشته است.

بنابراین شاهد دو فاز پلی یورتانی (PU)، PEG-PU و GAP-PU در کوپلی یورتان‌های حاصله خواهیم بود. حضور پیک نقطه ذوب در ترموگرام DSC کوپلی یورتان‌های GAP-PEG که در شکل ۸ نشان داده شده است، مؤید وجود این دوفاز در کوپلی یورتان‌های GAP-PEG است. با توجه به توضیحات مذکور، این روش باعث بهبود خواص مکانیکی GAP شده است (افزایش محتوی ۵۰ درصدی PEG زمانیکه از مخلوط کاتالیستی IPDI:N-100 با نسبت ۲:۱ استفاده شده است، کرنش در حدود ۸۰ درصد ارتقاء پیدا کرده است). با این وجود، وقوع جدایی فاز در این کوپلی یورتان‌ها نشان می‌دهد که این روش، روشی کارآمد جهت بهبود دمای انتقال شیشه‌ای GAP نیست. ذکر این نکته ضروری است که کوپلی اترهای GAP-PEG طی پلیمریزاسیون اپی کلروهیدرین با استفاده از پلی ال PEG به‌عنوان آغازگر تهیه می‌شود. ولی کوپلی یورتان‌های GAP-PEG از واکنش مخلوط GAP و PEG با عامل و یا عوامل ایزوسیاناتی تهیه می‌شوند. بنابراین در جهت بهبود دمای انتقال شیشه‌ای GAP، تهیه کوپلی اترهای GAP-PEG نسبت به تهیه کوپلی یورتان‌های GAP-PEG برتری دارد.



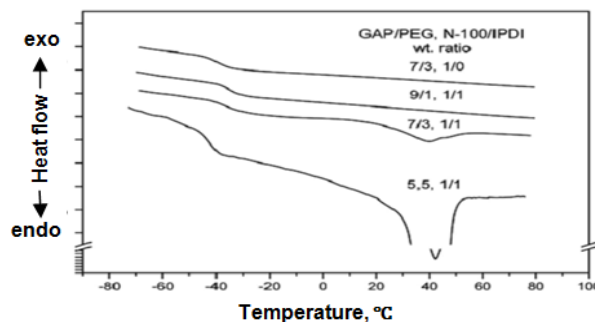
شکل ۹- اثر غلظت N-100 در مخلوط N-100 و IPDI بر M_c ، در شبکه‌های کوپلی یورتانی بر پایه GAP-PCP و GAP-PEG [۱۷].

در مورد کوپلی یورتان‌های بر پایه GAP تری الی و PCP دی الی M_c به صورت خطی با افزایش محتوی GAP تری الی افزایش یافته است (شکل ۱۱). در این مورد GAP تری الی به دلیل حضور گروه‌های حجیم متیل آزید در اسکلت پلیمری خود برخلاف PCP تری الی تنها به‌عنوان زنجیر افزاینده عمل نموده است، و به‌عنوان عامل اتصال عرضی عمل نکرده است.



شکل ۱۰- اثر غلظت PCP در مخلوط GAP-PCP بر M_c ، در شبکه‌های کوپلی یورتانی GAP-PCP [۱۷].

شکل ۸- ترموگرام DSC کوپلی یورتان‌های GAP-PEG تهیه شده با N-100 و مخلوط IPDI [۹].

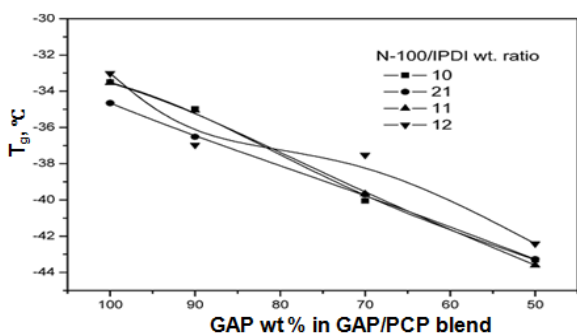


شکل ۸- ترموگرام DSC کوپلی یورتان‌های GAP-PEG تهیه شده با N-100 و مخلوط IPDI و N-100 [۹].

۲-۲- کوپلی یورتان‌های بر پایه GAP-PCP

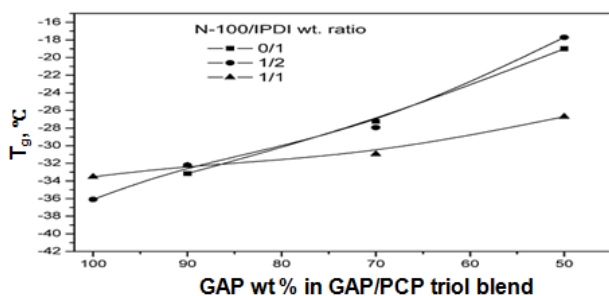
همچنین برای بهبود خواص مکانیکی GAP، سان مین و همکارانشان کوپلی یورتان‌های GAP-PCP را با استفاده از IPDI و دسمودر N-100 تهیه کردند و به بررسی شاخصه‌های این کوپلیمرها از قبیل تورم و خواص حرارتی و مکانیکی آن پرداختند [۱۷]. از آنجایی که PCP کرنش بالایی از خود نشان می‌دهد به‌طور گسترده‌ای در پیشرانده‌های جامد از آن استفاده می‌شود. معمولاً، پلیمرهای تری الی نیز همراه با پلیمرهای دی الی برای بهبود خواص مکانیکی پیشرانده‌های NEPE مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷]. به همین دلیل کوپلی یورتان‌هایی بر پایه GAP تری الی و PCP تری الی نیز در این تحقیقات تهیه شدند. خواص انحلال ترمودینامیکی شبکه‌های کوپلی یورتان‌های بر پایه‌ی

جدایی فاز در این کوپلی یورتان‌ها رخ داده است.

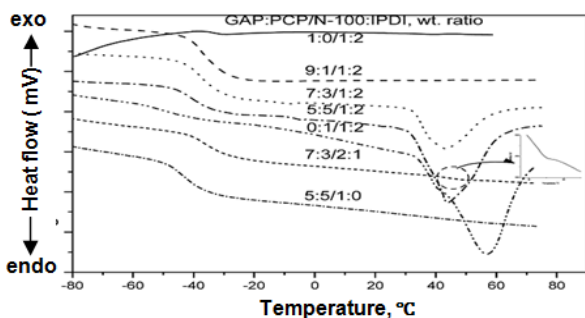


شکل ۱۲- اثر غلظت PCP دی الی بر دمای انتقال شیشه‌ای در شبکه‌های کوپلی یورتانی [۱۷].

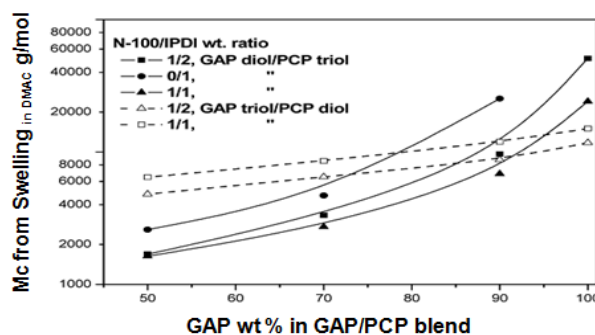
همانطور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، دمای انتقال شیشه‌ای کوپلی یورتان‌های GAP-PEG با افزایش محتوی PCP کاهش یافته است که به دلیل پایین تر بودن دمای انتقال شیشه‌ای PCP (در حدود 5°C) نسبت به GAP (در حدود 45°C) است. در کوپلی یورتان‌های تهیه شده تحت سه سیستم پخت (فقط N-100 و نسبت‌های ۲:۱ و ۱:۱ از N-100:IPDI) تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای با محتوی PCP به صورت خطی است. با این حال، برای شبکه‌های تهیه شده با نسبت N-100:IPDI، ۱:۲ تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای با محتوی PCP به صورت غیرخطی است. به دلیل آن که شبکه‌های تهیه شده با نسبت ۱:۲ از N-100:IPDI دارای ساختار غیر یکنواخت (به دلیل اختلاف زیاد در واکنش پذیری دو ایزوسیانات N-100 و IPDI) هستند، تغییرات غیر خطی دمای انتقال شیشه‌ای با PCP قابل قبول می‌باشد.



شکل ۱۳- اثر غلظت PCP تری الی بر دمای انتقال شیشه‌ای، در شبکه‌های کوپلی یورتانی [۱۷].



شکل ۱۴- ترموگرام DSC شبکه‌های کوپلی یورتانی [۱۷].



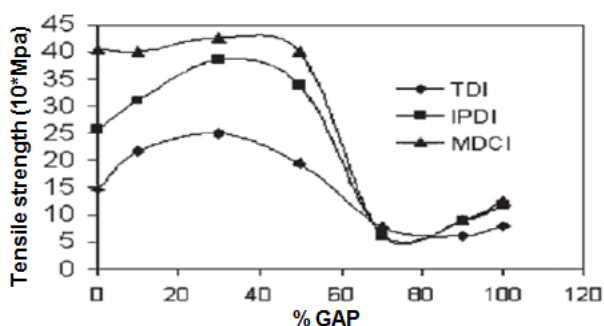
شکل ۱۱- اثر غلظت پلیمر تری الی بر M_c ، در شبکه‌های کوپلی یورتانی GAP-PCP [۱۷].

در حقیقت، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر وابسته به جنبش مولکول‌ها است. بنابراین در پلیمرهای شبکه‌ای شده، مقادیر بالاتر M_c ، باعث جنبش مولکولی بهتر و در نهایت باعث کاهش مقدار دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. برخلاف PCP دی الی، افزایش محتوی PCP تری الی باعث افزایش دانسیته اتصالات عرضی و کاهش مقدار M_c گردیده است (شکل ۱۳) که سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای شده است. این نتایج به آن دلیل است که PCP تری الی به عنوان عامل اتصال عرضی عمل نموده و در نتیجه دانسیته اتصالات عرضی به سرعت افزایش یافته است. این در حالی است که، PCP دی الی به عنوان عامل اتصال عرضی عمل نمی‌کند و بنابراین افزایش مقدار PCP دی الی باعث افزایش تدریجی دانسیته اتصالات عرضی شبکه‌های بر پایه GAP دی الی و PCP دی الی می‌شود.

از آنجایی که PCP دارای هیدروکسیل نوع اول و GAP دارای هیدروکسیل نوع دوم در ساختار خود می‌باشند، واکنش پذیری PCP با ایزوسیانات بیشتر از GAP می‌باشد. بنابراین می‌توان تصور کرد که در ابتدا PCP تشکیل پلی یورتان (PU) خواهد داد و سپس GAP به همراه آن مقدار از PCP که در تشکیل PCP-PU شرکت نکرده است، تشکیل پلی یورتان می‌دهد. در نتیجه همانند کوپلی یورتان‌های GAP-PEG

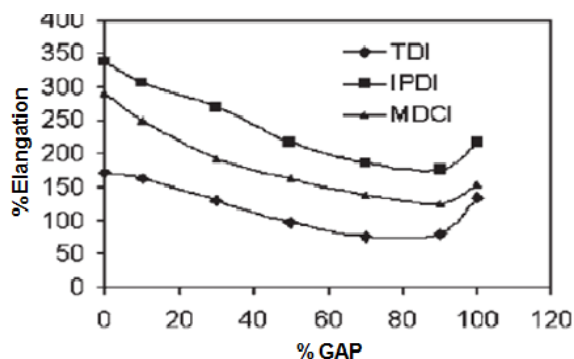
۳-۳- کوپلی یورتان های بر پایه GAP-HTPB

متیو و همکارانش برای بهبود خواص مکانیکی GAP، کوپلی یورتان های GAP-HTPB را با استفاده از ایزوسیانات های مختلف و کاتالیست دی بوتیل تین دی لورات^۱ (DBTDL) تهیه نمودند و به بررسی شاخصه های این کوپلیمر از جمله خواص مکانیکی و حرارتی آن پرداختند [۱۹]. در شکل ۱۷ اثر محتوی GAP بر روی استحکام کششی کوپلی یورتان های شبکه ای شده GAP-HTPB با نسبت NCO/OH برابر با یک نشان می دهد که، بالاترین میزان استحکام کششی در نسبت های ۳۰ تا ۵۰ درصد GAP به دست آمده است.



شکل ۱۷- اثر محتوی GAP بر استحکام کششی کوپلی یورتان های شبکه ای شده GAP-HTPB با نسبت NCO/OH برابر با یک [۱۹].

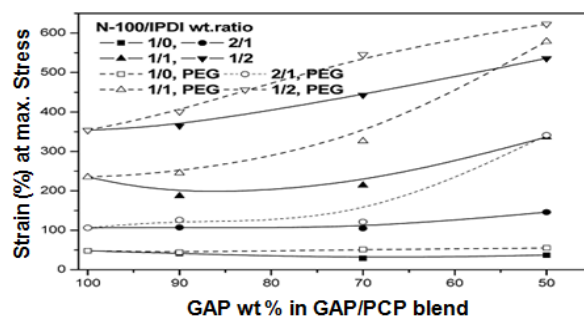
همچنین در شکل ۱۸ اثر محتوی GAP بر روی کرنش کوپلی یورتان های شبکه ای شده GAP-HTPB با نسبت NCO/OH برابر با یک نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۱۸ دیده می شود با افزایش محتوی GAP کرنش کوپلی یورتان ها کاهش یافته است.



شکل ۱۸- اثر محتوی GAP بر کرنش کوپلی یورتان های شبکه ای شده GAP-HTPB با نسبت NCO/OH برابر با یک [۱۹].

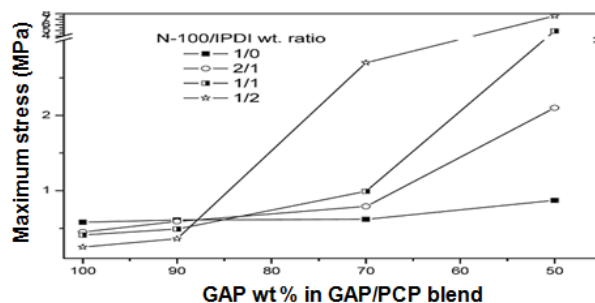
نمونه هایی از کوپلی یورتان های GAP-HTPB با محتوی GAP، ۱۰، ۳۰، ۵۰ و ۷۰ درصد توسط آنالیز حرارتی مکانیکی- دینامیکی^۲ (DMTA) مورد ارزیابی قرار گرفتند. به دلیل آن که نمونه های با محتوی

بررسی اثر افزایش محتوی PCP بر روی کرنش (شکل ۱۵) نشان می دهد که با اضافه شدن PCP به بایندر GAP کرنش بهبود می یابد. این موضوع نشان می دهد که ساختار منظم و بدون اتصالات جانبی PCP تاثیر بیشتری نسبت به M_c بر روی کرنش داشته است. به خصوص زمانی که از مخلوط IPDI و N-100 به عنوان عامل پخت استفاده شده است، اثر PCP بر روی کرنش بیشتر می شود. با این وجود، PCP بر روی کرنش کوپلی یورتان تهیه شده با N-100 تاثیری نداشته است. بنابراین اضافه کردن PCP تنها زمانی که از مخلوط IPDI و N-100 به عنوان عامل پخت استفاده شود تاثیر مثبتی بر روی کرنش خواهد گذاشت.



شکل ۱۵- اثر غلظت PCP و کرنش، در شبکه های کوپلی یورتانی GAP-PCP و GAP-PEG [۱۷].

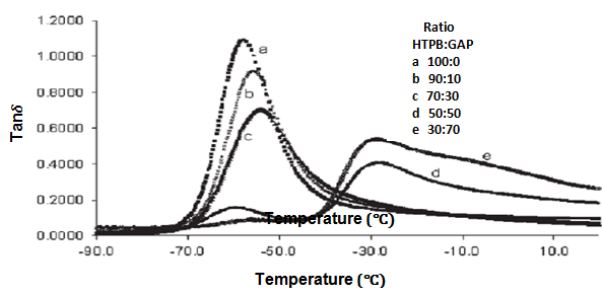
با توجه به شکل ۱۶، افزایش محتوی PCP باعث افزایش استحکام کوپلی یورتان های GAP-PCP شده است. به دلیل آن که با افزایش محتوی PCP، دانسیته اتصالات عرضی شبکه های کوپلی یورتانی GAP-PCP افزایش می یابد و در نتیجه برهمکنش های بین مولکولی نیز افزایش خواهد یافت. بنابراین استحکام شبکه ها نیز با افزایش محتوی PCP افزایش می یابد. لذا این روش نیز همانند تهیه کوپلی یورتان های GAP-PEG باعث بهبود خواص مکانیکی GAP شده است. لیکن وجود جدایی فاز در نمونه های تهیه شده نشان می دهد که این روش کارآمدی لازم را در جهت بهبود دمای انتقال شیشه ای GAP ندارد.



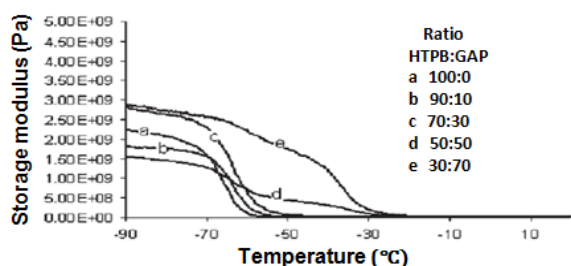
شکل ۱۶- اثر غلظت PCP بر استحکام، در شبکه های کوپلی یورتانی GAP-PCP با نسبت NCO/OH برابر با یک [۱۷].

1- Dibutyltin Dilaurate
2- Dynamic Mechanical Thermal Analysis

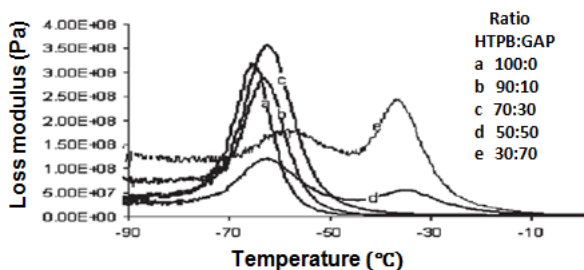
می‌شود. بنابراین این روش نیز نمی‌تواند روشی کارآمد در جهت بهبود دمای انتقال شیشه‌ای GAP به‌شمار آید.



شکل الف



شکل ب



شکل ج

شکل ۱۹- تغییرات فاکتور اتلاف با دما (شکل الف)، تغییرات مدول ذخیره با دما (شکل ب) و تغییرات مدول اتلاف با دما (شکل ج) برای کوپلی‌یورتان‌های HTPB-GAP تهیه شده با نسبت NCO/OH برابر با یک [۱۹].

۴- نتیجه‌گیری

گلاسیفیل آزید پلیمر یک بایندر پر انرژی برای تهیه پیشرانه‌های پرانرژی پیشرفته و مواد منفجره پلاستیکی است. علی‌رغم خواص انرژی‌زایی مطلوب این پلیمر، دمای انتقال شیشه‌ای پایین و حضور هیدروکسیل نوع دوم در این پلیمر موجب کاهش خواص فرایندپذیری و خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های مربوط به آن می‌شود.

GAP ۹۰ و ۱۰۰ درصد، مدولی پایین‌تر از گستره اندازه‌گیری دستگاه داشته‌اند این نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار نگرفته‌اند. همه نمونه‌ها با استفاده از TDI در نسبت NCO/OH برابر با یک تهیه شده‌اند. در شکل ۱۹ الف، شکل ۱۹ ب و شکل ۱۹ ج به ترتیب تغییرات فاکتور اتلاف ($\tan\delta$) بر حسب دما، تغییرات مدول اتلاف^۱ بر حسب دما و تغییرات مدول ذخیره^۲ بر حسب دما نشان داده شده است. در یک مخلوط پلیمری اگر دو پلیمر به طور کامل در یکدیگر امتزاج پذیر باشند تنها یک دمای انتقال شیشه‌ای که میانگینی از دماهای انتقال شیشه‌ای اجزای مخلوط پلیمری است، مشاهده خواهد شد. در صورتی که دو پلیمر قابل امتزاج در یکدیگر نباشند مخلوط حاصل شده، دو دمای انتقال شیشه‌ای را نشان می‌دهد که مطابق با دمای انتقال شیشه‌ای هر یک از پلیمرها است. و در نهایت اگر دو پلیمر به‌طور جزئی در یکدیگر امتزاج پذیر باشند دو دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده می‌شود، با این تفاوت که این دو انتقال به سمت ادغام شدن و ایجاد مخلوط قابل امتزاج و ایده‌آل پیش می‌روند.

همانطور که در شکل ۱۹ الف دیده می‌شود با افزایش محتوی GAP مقدار دمای انتقال شیشه‌ای افزایش یافته است، که به دلیل بالاتر بودن دمای انتقال شیشه‌ای GAP نسبت دمای انتقال شیشه‌ای HTPB است. در نسبت‌های ۵۰ و ۷۰ درصد GAP برای هر کدام دو دمای انتقال شیشه‌ای دیده می‌شود که نشان‌دهنده وقوع جدایی فاز در این نمونه‌ها است. نخستین دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به HTPB و دومین دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به GAP است. این جدایی فاز توسط دو نمودار مدول اتلاف و مدول ذخیره نیز اثبات می‌شود، که در هر دو نمودار دو انتقال در نمونه‌های با محتوی GAP ۵۰ و ۷۰ درصد دیده می‌شود که نشان‌دهنده وقوع جدایی فاز در این نمونه‌ها است. در واقع، به دلیل داشتن اسکلت زنجیری پلی‌اتری و حضور گروه‌های آزیدی در این پلیمر یک پلیمر قطبی به‌شمار می‌آید و این در حالی است که HTPB یک پلیمر غیر قطبی با اسکلت کربنی بوتادی-انی است. بنابراین GAP و HTPB در یکدیگر امتزاج‌پذیر نمی‌باشند و در نتیجه کوپلی‌یورتان‌های حاصله دچار جدایی فاز شده‌اند. با این حال در این مطالعه تلاش شده است که با افزایش غلظت کاتالیست و در نتیجه آن، با افزایش سرعت واکنش پخت باعث حذف جدایی فاز در کوپلی‌یورتان‌های برپایه HTPB-GAP شود. نتایج آنالیز DMTA برای نمونه‌های حاوی ۱۰ و ۳۰ درصد GAP نشان می‌دهد که این نمونه‌ها دچار جدایی فاز نشده‌اند. همچنین وجود یک انتقال در نمودار مدول اتلاف و مدول ذخیره این نمونه‌ها مؤید این ادعا است. بنابراین این روش نیز همانند تهیه کوپلی‌یورتان‌های GAP-PEG و GAP-PCP منجر به بهبود خواص مکانیکی GAP شده است. لیکن در نمونه‌های تهیه شده در نسبت‌های بالای ۳۰ درصد HTPB، جدایی فاز دیده

1- Loss Module
2- Storage Module

است. کوپلی یورتان‌های بر پایه GAP تا حدودی مشکلات مربوط به خواص حرارتی و مکانیکی پلی یورتان‌های بر پایه GAP را حل نموده‌اند ولی در توسعه کوپلی یورتان‌های بر پایه GAP، مشکل اصلی وجود جدایی فاز بین دو سیستم پلی یورتانی است که ناشی از اختلاف واکنش پذیری هیدروکسیل نوع دوم GAP و پلی‌ال‌های با هیدروکسیل نوع اول با گروه‌های ایزوسیاناتی است. در جهت حل این مشکل می‌توان از پلی‌ال‌هایی با اسکلت زنجیری منعطف حاوی گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم همچون پلی پروپیلن گلیکول (PPG) به جای پلی‌ال‌های حاوی گروه‌های هیدروکسیل نوع اول همچون HTPB، PEG و PCP استفاده نمود.

فعالیت‌های انجام شده برای تقویت خواص GAP در سه راستای اصلی افزایش عاملیت هیدروکسیل رزین GAP، سنتز کوپلی‌اترهای دسته‌ای بر پایه GAP و همچنین کوپلی‌یورتان‌های بر پایه GAP شکل گرفته است. نتایج این مطالعات نشان می‌دهند که تهیه کوپلی‌اترهای GAP با توجه به مسائل مربوط به انجام پلیمریزاسیون حلقه گشا از طریق آغازگرهای پلیمری روشی مشکل‌تر نسبت به تهیه کوپلی‌یورتان‌های GAP به‌شمار می‌آید. کوپلی‌اترهای بر پایه GAP عمدتاً خواص حرارتی مطلوب‌تری نسبت به GAP فراهم نموده و منتهی به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای GAP شده اند ولی مسایل مربوط به فرایند پذیری و کنترل جرم مولکولی این رزین‌ها مانع از توسعه آنها شده

مراجع

- [1] Aronson, J. "The Synthesis and Characterization of Energetic Materials from Sodium Azide"; Ph.D. Thesis, institute of technology, Georgia, 2004.
- [2] Shen, S.; Wang, S.; Chiu, Y. S.; Chen, S.I.; Chang, F.; Huang, C. "Thermal Decomposition of Cured GAP-AP Propellants Containing Catocene."; *Thermochim Acta*. 1993, 216, 255-266.
- [۳]. کمالی، احسان، شهیدزاده، منصور " بررسی خواص حرارتی و مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه GAP"; "مجله علمی پژوهشی مواد پراثرزی، سال نهم، شماره ۴، ۴۸-۴۲، ۱۳۹۲.
- [4] Davenas. A. "Solid Rocket Propulsion Technology."; 1st English Edition, Pergamon Press, France, 1991.
- [5] Venkatachalam, S.; Santhosh, G. "High Energy Oxidizer for Advance Solid Propellants and Explosives."; 1st International HEMSI workshop, Ranchi, India, 2002, pp.87-106.
- [۶]. قربانی‌فراز، محمد، منتظری هودش، علی و علمی، شهریار " بررسی بایندر HTPB و احتراق آن در سوخت مرکب"; " پنجمین همایش مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشران، تهران، پژوهشکده علوم و فن‌آوری شیمیایی، ۱۳۸۶.
- [7] Mohan, Y. M.; Raju. K. M. "Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Azido Polymers as High Energy Plasticsizers."; *Int. J. Polym.*, 2005, 9, 289-304.
- [8] Merran, M. A. "Polyurethane Binder Systems for Polymer Bonded Explosives."; Defense science technology organization Edinburg weapons system, DSTO-GD-0492, 2006.
- [9] 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.
- [10] Ahad, E. "Branched Hydroxyl-Terminated Aliphatic Polyethers."; US Patent 4,882,395, 1989.
- [11] Ampleman, G. "Synthesis of a Diazido Terminated Energetic Glycidyl Azide Polymer. US Patent, 5,124,463, 1992.
- [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 GAP-PEG Copolymers." *Int. J. Polym*, 2005, 54, 651-666.
- [14] Vasudevan, V.; Sundararajan, G. "Synthesis of GAP-PB-GAP Triblock Copolymer and Application as Modifier in AP/HTPB Composite Propellant."; *J. Propellants, Explos. Pyrotech*, 1999, 24, 295-300.
- [15] Cao, Y.; Zhang, J. "Study on the Tetrahydrofuran Copolymerized GAP Binder."; *Guti Huojian Jishu*, 1997, 20, 45-50.
- [16] Bui, V. T.; Ahad, E.; Rheume, D.; Raju, M. P. "Energetic Polyurethanes from Branched Glycidyl Azide Polymer and Copolymer."; *J. Apply. Polym. Sc*, 1996, 62, 27-32.
- [17] Byoung, S. M.; Seung, W. K. "Characterization of Segmented Block Copolyurethane Network Base on Glycidyl Azide Polymer and Polycaprolactone."; *Macromol. Res.*, 2007, 62, 225-233.
- [18] Vasudevan, V.; Sundararajan, G. " Synthesis of GAP-PB-GAP Triblock Copolymer and Application as Modifier in AP/HTPB Composite Propellant."; *J. Propellants, Explos. Pyrotech*. 1999, 24, 295-300.
- [19] Mathew, S.; Manu, S. K. "Thermomechanical and Morphological Characteristics of Cross-Linked GAP and GAP-HTPB Networks with Different Diisocyanate."; *J. Propellants, Explos. Pyrotech*, 2008, 33, 146-152.