

## بررسی سیستم‌های پلیمری حاوی گروه‌های پراورشی تترازول

منصور شهیدزاده<sup>۱\*</sup>، فائزه فرزندی<sup>۲</sup>

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\*Email: Shahidzadeh@mut.ac.ir

(تاریخ وصول: ۹۲/۲/۱۸، تاریخ پذیرش: ۹۲/۷/۱۵)

### چکیده

تترازول‌ها ترکیباتی حلقوی و آروماتیک، شامل چهار اتم نیتروژن و یک کربن می‌باشند. این ترکیبات در صنایع مختلف از جمله صنایع نظامی کاربرد فراوانی دارند. این ترکیبات پس از احتراق مقادیر زیادی گاز  $N_2$  آزاد می‌کنند و به همین دلیل آلودگی کمی برای محیط زیست داشته و جزء مواد منفجره سبز به حساب می‌آیند. از طریق وارد کردن تترازول‌ها در ساختار زنجیره‌های پلیمری می‌توان خواص انرژی‌زایی پلیمرها را افزایش داد. تاکنون روش‌های مختلفی جهت سنتز پلی‌تترازول‌ها گزارش شده است که در اکثر آن‌ها تترازول‌ها به صورت شاخه‌های آویزان و متصل به زنجیر اصلی قرار گرفته‌اند. در صورت استفاده از حلقه‌های تترازول عامل‌دار شده به عنوان منومر می‌توان حلقه‌ها را وارد ساختار زنجیر اصلی پلیمر کرد. با کنترل و بهبود خواص مکانیکی پلی‌تترازول‌ها، این پلیمرها به علت ایملپالس ویژه و پایداری حرارتی مناسب قابلیت جایگزینی با برخی از پلیمرهای پراورشی مانند GAP را خواهند داشت. در این مقاله انواع سیستم‌های پلیمری بر پایه تترازول مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌تترازول، مواد منفجره، ترکیب‌های غنی از نیتروژن، مواد پراورشی سبز.

### ۱- مقدمه

تولید مقادیر زیادی گاز  $N_2$  می‌کنند و به همین دلیل آلودگی کمی برای محیط زیست داشته و جزء مواد منفجره سبز به حساب می‌آیند [۱، ۲]. در جدول ۱ برخی از خواص انرژی‌زایی ترکیبات بر پایه تترازول با مواد پراورشی متداول مانند HMX و RDX مقایسه شده است. این ترکیبات به علت سمیت کمتر، تولید دود کمتر و خواص انرژی‌زایی مناسب جایگزین مناسبی برای برخی از مواد منفجره از قبیل HMX و RDX هستند [۳ و ۴].

تاکنون استفاده از تترازول‌ها بیشتر به صورت مولکولی و به عنوان افزودنی در آمیزه‌های انرژی‌زا مطرح بوده و در تحقیقات مختلف اغلب

تترازول‌ها ترکیب‌های ناجور حلقه‌ای<sup>۳</sup> هستند که از یک حلقه پنج تایی شامل چهار اتم نیتروژن و یک کربن تشکیل شده‌اند. این ترکیبات کاربردهای متنوعی در سنتز سایر مواد آلی، صنایع دارویی، بیولوژیکی و همچنین صنایع نظامی دارند. تترازول‌ها به علت داشتن انرژی پتانسیل، گرمای انفجار و دانسیته بالا، همچنین حساسیت کم به ضربه و اصطکاک نسبت به سایر ترکیبات آلی، از پتانسیل خوبی جهت استفاده در پیشرانها، پیروتکنیک‌ها و مواد منفجره برخوردار هستند. همچنین به دلیل داشتن درصد نیتروژن بالا، پس از احتراق

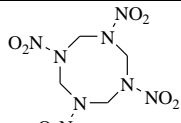
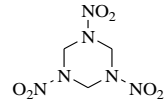
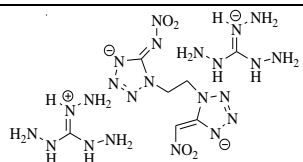
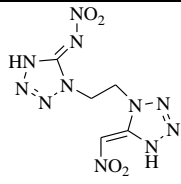
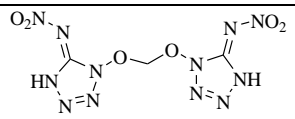
۱- استادیار

۲- کارشناسی ارشد

با سدیم آزید اشاره کرد. در اکثر این روش‌ها حلقه‌های ترازول به صورت شاخه‌های جانبی به زنجیر اصلی متصل شده‌اند. علاوه بر این روش‌ها در صورت عامل‌دار کردن حلقه‌های ترازول می‌توان آن‌ها را وارد زنجیر اصلی پلیمر کرد و پلیمری خطی و بدون شاخه سنتز کرد [۵].

نقش حرارتی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. به نظر می‌رسد در صورت وارد کردن گروه‌های پرانرژی ترازول به صورت پلیمر به این آمیزه‌ها بتوان پایداری آن‌ها را افزایش داد [۵]. راهکارهای مختلفی جهت وارد کردن حلقه‌های ترازول در ساختارهای پلیمری وجود دارد. به عنوان مثال می‌توان به پلیمریزاسیون افزایشی منومرهای وینیلی حاوی گروه‌های ترازول و یا واکنش پلیمرهای آکریلونیتریل

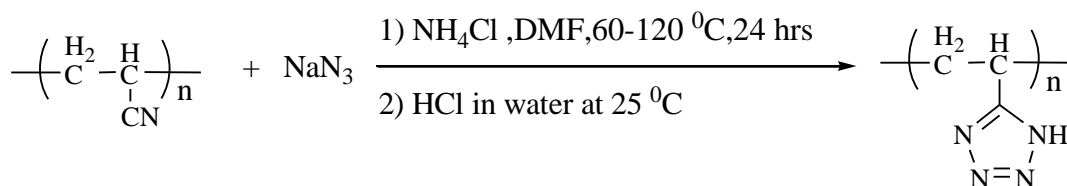
جدول ۱- مقایسه خواص مواد پرانرژی بر پایه ترازول با HMX و RDX [۴].

ردیف	نام و ساختار شیمیایی	سرعت انفجار: $V_a$ (m/s)	فشار انفجاری: $P_d$ (GPa)	اکسیژن بالانس: OB(%)	دمای تجزیه: $T_d$ (°C)	دانشیته: $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	حساسیت به ضربه: IS (J)
۱	 Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX)	۹۳۲۰	۳۹/۶	-۲۲	۲۸۷	۱/۹۱	۷/۵
۲	 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine (RDX)	۸۹۰۶	۳۴/۱	-۲۲	۲۳۰	۱/۸۰	۷/۵
۳	 Guanidine, 1,2,3-triamino-, 1,2-bis(5-nitroiminotetrazol-1-yl) ethane	۸۸۸۶۰	۲۸/۶۴	-۶۱	۱۹۵	۱/۶۰	>۴۰
۴	 1,2-bis(5-nitroiminotetrazol-1-yl) ethane	۹۳۲۹	۳۸/۲	-۳۹	۱۹۴	۱/۸۶	۱۰
۵	 Bis(oxy-5-nitroiminotetrazolo) methane	۹۸۶۷	۴۶/۷	-۱۱	۱۵۷	۱/۹۰	۱

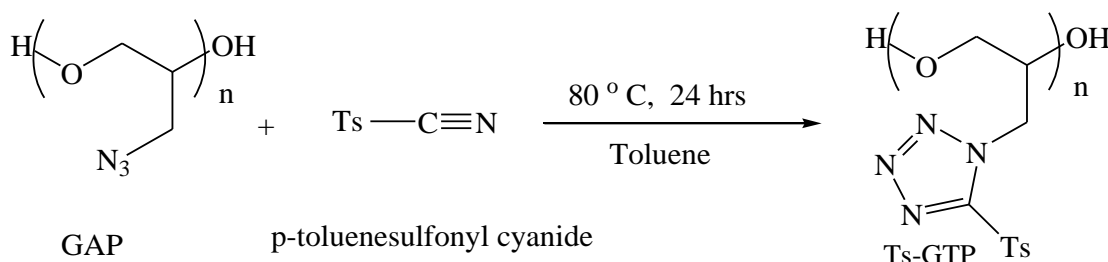
تترازول بر میزان انحلال پذیری، ویسکوزیته و خواص حرارتی پلی (۵- وینیل- (IH)- تترازول) را بررسی کرده اند. با افزایش درصد واحدهای تترازول پلیمر شکننده و دمای انتقال شیشه‌ای آن افزایش می‌یابد. علاوه بر این روش، پلی‌وینیل تترازول‌ها را از طریق واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی منومرهای ۵- وینیل تترازول نیز می‌توان سنتز کرد. اما معمولاً از این روش استفاده نمی‌شود. زیرا تهیه منومرهای ۵- وینیل تترازول زمان بر بوده و از نظر اقتصادی هم مقرون به صرفه نیستند [۶-۸].

## ۲-۲- بهینه‌سازی عمودی پلیمرهای حاوی گروه‌های آویزان آزیدی

از طریق واکنش پلی‌آزیدها از جمله پلی‌گلیسیدیل آزید<sup>۳</sup> با پاراتولوئن سولفونیل سیانید می‌توان حلقه‌های تترازول را جایگزین گروه‌های آزیدی کرد (شکل ۲). مزیت این روش این است که می‌توان درصد واحدهای تترازول در پلیمر نهایی را با تغییر مقدار پاراتولوئن سولفونیل سیانید کنترل نمود. با افزایش درصد واحدهای تترازول پلیمر از حالت مایع ویسکوز به حالت جامد تبدیل می‌شود [۹].



شکل ۱- روش تهیه پلی (۵- وینیل- (IH)- تترازول) [۷].



شکل ۲- واکنش سنتز پلی‌گلیسیدیل تترازول از پلی‌گلیسیدیل آزید [۹].

۲- بررسی انواع سیستم‌های پلیمری بر پایه تترازول  
پلیمرهایی که در ساختار آن‌ها از گروه عاملی تترازول استفاده می‌شود بر اساس روش تهیه آن‌ها به چهار دسته تقسیم‌بندی می‌شوند:  
الف- بهینه‌سازی پلیمرهای حاوی گروه‌های آویزان<sup>۱</sup> نیتریل.  
ب- بهینه‌سازی پلیمرهای حاوی گروه‌های آویزان آزیدی.  
پ- پلیمریزاسیون افزایشی منومرهای وینیلی حاوی گروه عاملی تترازول.  
ج- پلیمریزاسیون تترازول‌های عامل‌دار شده.

## ۱-۲- بهینه‌سازی عمودی پلیمرهای حاوی گروه‌های آویزان نیتریل

در این روش مطابق شکل ۱، پلی‌اکریلو نیتریل در حضور سدیم آزید و یک کاتالیزور مناسب مانند آمونیوم کلرید در حلال DMF به پلی (۵- وینیل- (IH)- تترازول) تبدیل می‌شود. مزیت این روش در این است که می‌توان درصد واحدهای تترازول در پلیمر نهایی را با تغییر مقدار سدیم آزید کنترل نمود. در سال ۲۰۰۶ هونگ<sup>۲</sup> و همکارانش اثر افزایش تعداد واحدهای

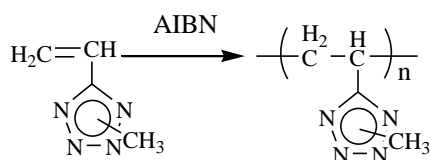
3 - Glycidyl azide polymer

1 - Pendant groups

2- Huang

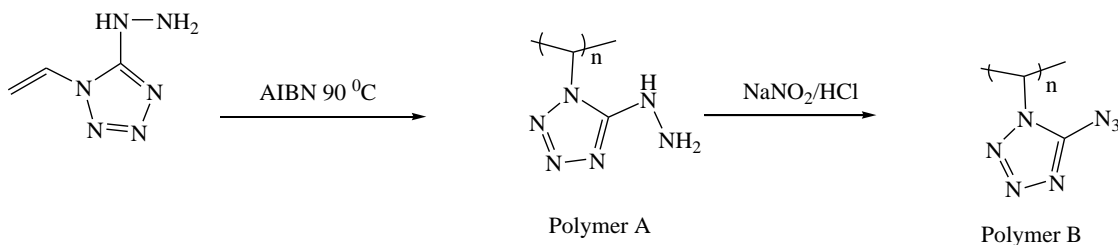
### ۲-۳- پلیمریزاسیون افزایشی منومرهای وینیلی حاوی گروه عاملی تترازول

پلیمریزاسیون افزایشی منومرهای وینیلی حاوی حلقه تترازول اهمیت زیادی در تهیه پلیمرهای حاوی گروه تترازولی دارد. گزارش‌های زیادی در مورد چگونگی سنتز این پلیمرها وجود دارد که در اکثر آن‌ها از آغازگر رادیکالی برای این منظور استفاده شده است [۱۰-۱۲]. در سال ۱۹۶۲ هنری<sup>۲</sup> و اسکولنیک<sup>۳</sup> تهیه ۱- متیل- ۵- وینیل تترازول و ۲- متیل- ۵- وینیل تترازول را گزارش کردند. آن‌ها منومرهای وینیلی را با آغازگر رادیکالی آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به روش‌های امولسیون و توده‌ای پلیمریزه نمودند (شکل ۴). پلیمرهای حاصل موادی ترد و شکننده هستند که قابلیت پودر شدن دارند و به عنوان یکی از اجزاء مواد آتش‌گیر مانند کبریت و پیروتکنیک به کار می‌روند [۱۳].



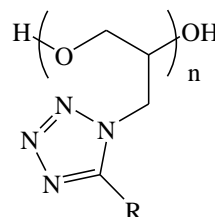
شکل ۴- پلیمریزاسیون رادیکالی منومرهای ۱- متیل- ۵- وینیل تترازول و ۲- متیل- ۵- وینیل تترازول [۱۳].

در سال ۲۰۰۹ اسپرول<sup>۴</sup> از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی منومرهای بر پایه تترازول هیدرازین موفق به سنتز نوعی پلیمر پرنرژژی شد (شکل ۵). در جدول ۳ برخی از خواص انرژژی‌زایی این پلیمر با پلیمر پرنرژژی GAP مقایسه شده است. در صورت جایگزین کردن گروه‌های هیدرازین با گروه‌های آزیدی پایداری فیزیکی و حرارتی پلیمر کاهش و خواص انرژژی‌زایی آن افزایش می‌یابد [۱۴].



شکل ۵- فرایند پلیمریزاسیون رادیکالی منومرهای بر پایه تترازول هیدرازین [۱۴].

در تحقیقات صورت گرفته بر روی پلیمرهایی با جرم مولکولی ۲۰۰۰ (gr/mol) مشخص شده است نوع استخلاف متصل به حلقه تترازول بر خواص انرژژی‌زایی پلیمر بسیار مؤثر است (شکل ۳)، به طوری که با تغییر نوع استخلاف و مقایسه ترموگرام‌های کالریمتری روبشی تفاضلی<sup>۱</sup> آن‌ها مشخص شد (جدول ۲)، در صورتی که این استخلاف گروه توسیل باشد بیشترین و در صورتی که گروه بنزیل باشد کمترین میزان انرژژی تولید می‌شود [۹].



R= H , Tosyl , Ethylester , Benzyl

شکل ۳- حلقه تترازول استخلاف شده در ساختار پلیمر [۹].

جدول ۲- اثر نوع استخلاف حلقه تترازول بر خواص انرژژی‌زایی پلی‌گلیسیدیل تترازول و مقایسه آن با GAP [۹].

نام پلیمر	نوع استخلاف	انرژی * (KJ/mol)
پلی گلیسیدیل آزید	-	۲۰۷
پلی گلیسیدیل تترازول	H	۱۸۰
پلی توسیل-گلیسیدیل تترازول		۲۲۳
پلی اتیل استر-گلیسیدیل تترازول		۱۱۵
پلی بنزیل-گلیسیدیل تترازول		۸۸

\*انرژی حاصل از تجزیه به ازای هر واحد تکراری در پلیمر

2- Henry  
3- Skolnik  
4- Sproll

1- Differential scanning calorimetry

جدول ۳- مقایسه خواص انرژی‌زایی پلیمرهای بر پایه تترازول هیدرازین، پلی‌تترازول آزید و GAP [۱۴].

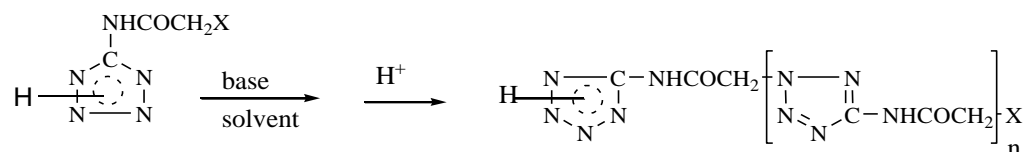
خواص پلیمر	GAP	پلیمر B	پلیمر A
جرم مولکولی (g. mol <sup>-1</sup> )	۲۰۰۰	۱۳۷۵	۱۲۵۴
دمای تجزیه (°C)	۲۱۶	۱۷۴	۲۰۳
حساسیت به ضربه (J)	۷	۷	۳۵
حساسیت به سایش (N)	۳۶۰	۱۶۰	۳۶۰
دانسیته (g. cm <sup>-3</sup> )	۱/۳	۱/۴۵	۱/۴۵
حجم گاز (L. kg <sup>-1</sup> )	۷۳۸	۷۲۱	۷۹۲
ایمپالس ویژه I <sub>s</sub> (s)	۱۹۵	۲۰۰	۱۶۶

#### ۲-۴- پلیمریزاسیون تترازول‌های عامل‌دار شده

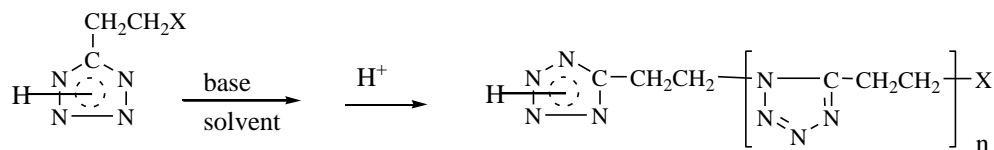
برخی از پلیمرهای حاوی حلقه‌های تترازول از طریق واکنش بین حلقه‌هایی تشکیل می‌شوند که دارای یک یا چند گروه واکنش‌پذیر هستند. در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره شده است.

در سال ۱۹۷۷ گیسون<sup>۱</sup> و پلن<sup>۲</sup> منومرهای N-۵- تترازولیل هالواستامید و ۵- (۲- هالواتیل) تترازول را در محیط بازی به طور جداگانه به پلیمرهای مربوطه تبدیل کردند (شکل ۶ و ۷) [۱۵].

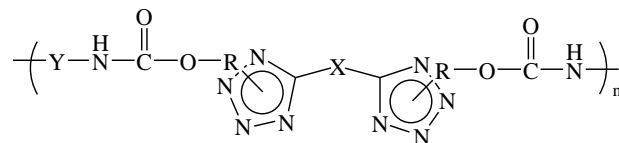
در سال ۲۰۰۹ ایروین<sup>۳</sup> و ماسن<sup>۴</sup> ابتدا بیس تترازول‌ها را از واکنش دی‌نیتریل‌ها با سدیم آزید در حضور کاتالیزور نمک‌های روی سنتز کردند و سپس در مرحله بعد حلقه‌های تترازول را در محیط بازی هیدروکسی-آلکیل نمودند. آن‌ها موفق شدند از واکنش بین تترازول-های هیدروکسیل‌دار با دی‌ایزوسیانات‌های مختلف پلی‌یورتان‌های خطی و شبکه‌ای با ساختارهای مختلف را سنتز کنند (شکل ۸) [۱۶].



شکل ۶- سنتز پلی‌آمید تترازول از منومر N-۵- تترازولیل هالواستامید [۱۵].



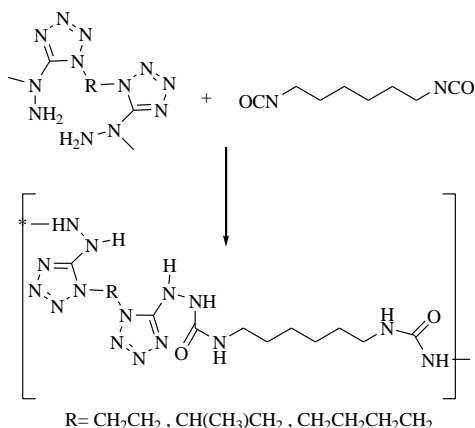
شکل ۷- سنتز پلی‌اتیل تترازول از منومر ۵- (۲- هالواتیل) تترازول [۱۵].



شکل ۸- ساختار پلی‌یورتان‌های خطی بر پایه تترازول [۱۶].

1-Gibson  
2-Pollen  
3-Irvin  
4-Mason

اسپرول همچنین از طریق پلیمریزاسیون افزایشی منومرهای بر پایه ترازول هیدرازین و دی‌ایزوسیانات HMDI موفق به سنتز نوعی پلیمر پراثری شد (شکل ۱۱). در جدول ۵ برخی از خواص این پلیمر با پلیمر پراثری GAP مقایسه شده است [۱۴].



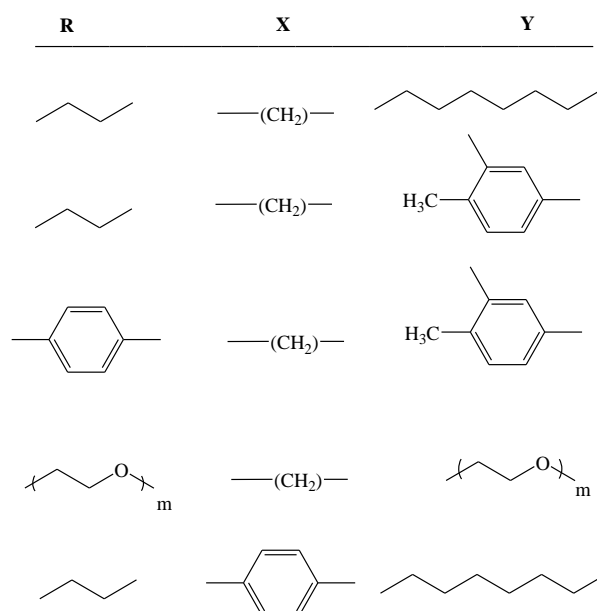
شکل ۱۱- پلیمریزاسیون افزایشی منومر بر پایه ترازول هیدرازین و دی‌ایزوسیانات [۱۴].

جدول ۵- مقایسه خواص شیمیایی و اثری‌زایی پلی‌یورتان‌های بر پایه ترازول هیدرازین و GAP [۱۴].

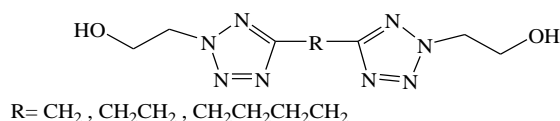
R=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	R=CH (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	R=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C H <sub>2</sub>	GAP	خواص پلیمر
۱۹۴۵	۱۹۴۶	۱۶۸۰	۲۰۰۰	جرم مولکولی (g. mol <sup>-1</sup> )
۲۴۳	۲۴۴	۲۴۱	۲۱۶	دمای تجزیه (°C)
>۱۰۰	>۱۰۰	>۱۰۰	>۷	حساسیت به ضربه (J)
>۳۶۰	>۳۶۰	>۳۶۰	>۳۶۰	حساسیت به سایش (N)
۱/۴	۱/۴	۱/۴	۱/۳	دانسیته (g. cm <sup>-3</sup> )
۷۷۳	۷۷۷	۷۳۸	۷۳۸	حجم گاز (L. kg <sup>-1</sup> )
۱۵۴	-	-	۱۹۵	ایمپالس ویژه I <sub>۵</sub> (s)

در سال ۲۰۱۱ فانگ شی<sup>۱</sup> و همکاران منومرهای (۴) - (۱) -H ترازول- (۵- ایل) بنزیل- دی‌اتانول آمین را سنتز کردند (شکل ۱۲). پلیمر حاصل از واکنش این منومرها با دی‌ایزوسیانات HMDI در حضور کاتالیزور دی‌بوتیل تین دیلورات<sup>۲</sup> به صورت خطی و در عدم حضور این کاتالیزور به صورت شبکه‌ای سنتز می‌شوند. نوع شبکه‌ای این پلیمر از نوع پلیمرهای هوشمند می‌باشد [۱۸].

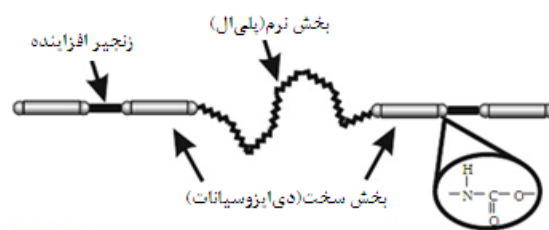
جدول ۴- ساختارهای شیمیایی مختلف در ساختمان پلی‌یورتان‌های خطی سنتز شده [۱۶].



علاوه بر این از دی‌ال‌های بر پایه ترازول به عنوان زنجیر افزاینده پراثری در فرمولاسیون پلی‌یورتان‌های بر پایه پلی‌پروپیلن گلیکول و پلی‌کاپرولاکتون پلی‌ال استفاده شده است (شکل ۹). زنجیر افزاینده‌ها دی‌ال یا دی‌آمین‌های کوچکی هستند که از طریق واکنش‌های شیمیایی وارد بخش‌های سخت پلی‌یورتان‌ها می‌شوند (شکل ۱۰). نتایج نشان دادند، افزایش نسبت زنجیر افزاینده به پلی‌ال سبب افزایش برخی از خواص مکانیکی از جمله مدول و سختی می‌شود [۱۷].

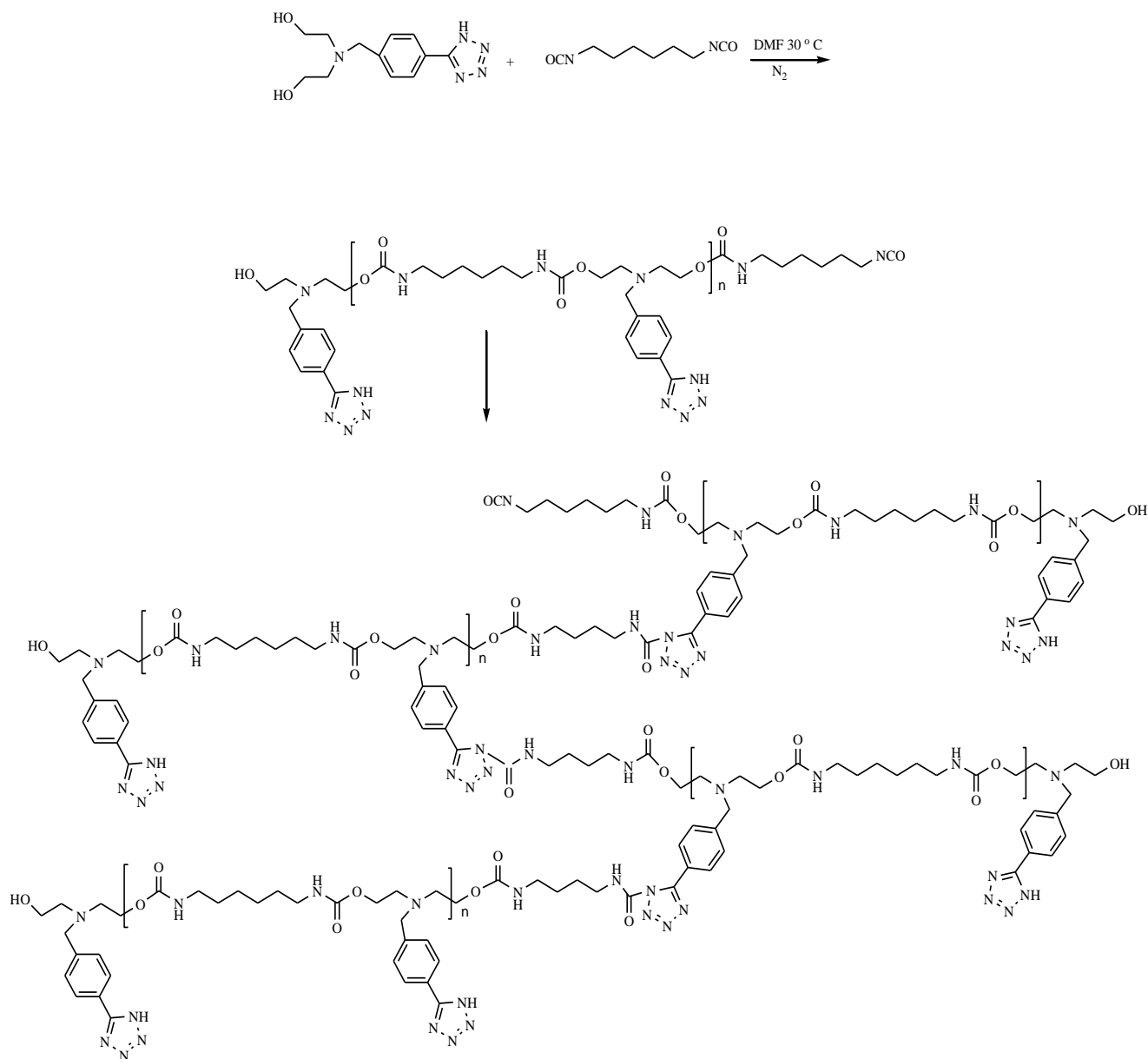


شکل ۹- ساختار زنجیر افزاینده پراثری بر پایه ترازول [۱۷].



شکل ۱۰- اجزاء تشکیل دهنده بخش‌های سخت و نرم در مورفولوژی پلی‌یورتان‌ها [۱۷].

1 -Fang, Shi  
2 -Dibutyl tin dilaurate



شکل ۱۲- مراحل سنتز پلیمر H-PUTZ در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد بدون کاتالیزور دی بوتیل تین دیلورات [۱۸].

پرانرژی گزارش شده است. ولی تاکنون خواص مکانیکی آن‌ها به طور کاربردی مورد بررسی قرار نگرفته است. پلی‌تترازول‌ها اغلب پلیمرهایی سخت و شکننده، با دمای انتقال شیشه‌ای بالا هستند. زیرا اتم‌های نیتروژن در گروه‌های حجیم تترازول قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی را دارند. با توجه به خواص منحصر به فرد حلقه‌های تترازول در مقایسه با سایر گروه‌های پرانرژی، می‌توان نتیجه گرفت پلی‌تترازول‌ها از پتانسیل مطلوبی جهت استفاده در صنایع نظامی برخوردار هستند [۱۹]. جهت تغییر، کنترل و بهبود خواص مکانیکی و حرارتی این پلیمرها راهکارهای مختلفی وجود دارد که می‌توان موارد زیر را پیشنهاد نمود:

### ۳- روش‌های بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلی تترازول‌ها

تترازول‌ها در مقایسه با سایر گروه‌های پرانرژی مانند گروه‌های آزیدی، نیترات استرها و غیره دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بهتری هستند و پس از تجزیه تولید مقدار قابل توجهی گاز نیتروژن می‌کنند. همین موضوع باعث شده است که طی ده سال اخیر تحقیقات مختلفی جهت جایگزین کردن این گروه‌های پرانرژی با سایر گروه‌های پرانرژی ناپایدار صورت گیرد [۱۹].

در سال‌های اخیر سنتز انواع مختلف پلی‌تترازول به عنوان پلیمرهای

### ۳-۱- کنترل شرایط واکنش

با کنترل شرایط واکنش مانند دما، زمان، نحوه اختلاط، نسبت مواد اولیه و غیره می‌توان خواص یک پلیمر را کنترل نمود. به عنوان مثال هنگام تبدیل گروه های نیتریل در پلی آکریلونیتریل‌ها یا گروه‌های آزیدی در پلی‌گلیسیدیل آزیدها به ترازول، می‌توان درصد تشکیل این گروه‌ها را کنترل نمود و با توجه به کاربرد مورد نظر، پلیمری با خواص مناسب سنتز کرد. همان طور که اشاره شد، با افزایش تعداد گروه‌های ترازول در GAP، پلیمر از حالت مایع ویسکوز به جامد ترد و شکننده تبدیل می‌شود [۹].

### ۳-۲- استفاده از مواد افزودنی

از طریق افزودن برخی مواد کمکی از جمله نرم کننده‌ها می‌توان خواص پلیمر را تا حدودی کنترل نمود. نرم کننده ماده‌ای است که معمولاً با پلیمر آمیخته می‌شود تا خواص انعطاف‌پذیری، فرایندپذیری و انبساط‌پذیری آن را افزایش دهد و ضمناً باعث کاهش ویسکوزیته، سختی و درجه حرارت انتقال شیشه‌ای محصول پلیمری می‌شود. نرم‌کننده‌ها عموماً مواد آلی، از گروه مایعات با وزن مولکولی بالا یا جامدات با نقطه ذوب پایین هستند [۲۰ و ۲۱]. به عنوان مثال در آلیاژی از پلی متیل وینیل ترازول و پلی اتیلن گلیکول می‌توان از نرم کننده های پر انرژی همچون تری متیلول اتان تری نیترات (TMETN)، بیس (۲ و ۲- دی نیترو پروپیل) استال/فرمال (BDNPA/F) و تری اتیلن گلیکول دی نیترات (TEGDN) استفاده نمود [۲۲].

### ۳-۳- اختلاط پلی‌ترازول با یک یا چند پلیمر امتزاج پذیر و مناسب

تهیه آلیاژهای پلیمری یکی از ساده‌ترین و اقتصادی‌ترین روش‌های توسعه محصولات پلیمری می‌باشد. با انتخاب صحیح مواد و کنترل مورفولوژی فازها می‌توان به خواص مطلوب و مورد نظر دست یافت. خواص مکانیکی آمیخته‌های پلیمری با چند عامل، از جمله خواص اجزای آمیخته، شکل شناسی فازی و چسبندگی بین فازی کنترل می‌شود. بر اساس آخرین آمارهای ارائه شده آلیاژهای پلیمری حدود ۱۶ درصد از کل مصرف پلیمرها را تشکیل داده و نرخ رشد متوسط مصرف آلیاژهای پلیمری دو برابر نرخ رشد مصرف پلیمرهای معمولی است [۲۳-۲۵]. بنابراین اختلاط یک یا چند پلیمر امتزاج پذیر با پلی ترازول‌ها می‌تواند خواص محصول نهایی را به شدت تحت تاثیر قرار دهد. به عنوان مثال اختلاط پلی (۲- متیل-۵- وینیل ترازول)

## مراجع

(PMVT) که به تنهایی شکننده و دارای دمای انتقال شیشه‌ای بالا می‌باشد با پلی اتیلن گلیکول (PEG) سبب بهبود خواص و تولید محصول مناسب به عنوان بایندر در پیشرانها می‌شود [۱۹]. در جدول ۶ اجزاء سازنده نوعی کامپوزیت پرانرژی آورده شده است. با توجه به رنج مشخص شده برای هر جزء خواص پلیمر تغییر خواهد کرد.

جدول ۶- اجزای سازنده کامپوزیت پرانرژی بر پایه PEG و PMVT [۲۲].

نوع مواد	درصد مواد سازنده
PEG	۳/۳-۱۰
PMVT	۵/۷-۱۸
BDNPF/A	۰/۰-۱۵
RDX	۵۷-۹۱

### ۳-۴- استفاده از منومرهای مناسب دیگر و سنتز کوپلیمر یا ترپلیمرهای مختلف

پلیمریزاسیون افزایشی منومرهای وینیلی حاوی گروه‌های ترازول همراه با منومرهای وینیلی مناسب دیگر سبب سنتز کوپلیمر و یا ترپلیمرهایی با خواص مختلف می‌شود. همچنین از طریق سنتز کوپلیمرهای آکریلونیتریل با استیرن، متیل متاکریلات و وینیل استات و سپس تبدیل گروه‌های نیتریل به گروه های ترازول می‌توان خواص یک پلیمر را کنترل نمود [۸-۶].

### ۴- نتیجه‌گیری

امروزه پلی‌ترازول‌ها به عنوان پلیمرهای پرانرژی و سبز که پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب‌تری نیز نسبت به برخی از پلیمرهای پرانرژی دارند، توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این پلیمرها در صورت کنترل و مهندسی خواص می‌توانند جایگزین برخی از پلیمرهای پرانرژی مانند GAP شوند. طی سال‌های اخیر جهت رسیدن به این هدف تحقیقات مختلفی صورت گرفته است. در برخی موارد پلیمرهای سنتز شده دارای خواص انرژی‌زایی برابر یا بالاتری نسبت به GAP بوده‌اند. اما در اکثر موارد خواص مکانیکی آن‌ها با توجه به کاربردهای مورد نظر مناسب نبوده است. بنابراین پیشنهاد می‌شود به کمک روش‌های مختلف و با توجه به کاربرد مورد نظر خواص این پلیمرها اصلاح شود. در این رابطه روش‌های زیادی وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها کوپلیمریزاسیون، تولید کامپوزیت و آلیاژسازی می‌باشد.

- [1] Koldobskii, G. I.; Ostrovskii, V. A.; Popavskii, V. S. "Advances in the Chemistry of Tetrazoles (Review)."; Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1981, 17, 965-988.  
 [2] Mansoori, Y.; Sarvari, R.; Zamanloo, M. R.; Imanzadeh, G. H. "Synthesis and Characterization of New Polynuclear Bis-5-oxy-1H-tetrazoles."; Russ. J. Org. Chem., 2009, Vol. 45, No. 1, 154-157.



- [۳] بیات، یدالله و محمودی، نفیسه سادات " تترازولها و کاربرد آنها در فرمولاسیون مواد پراثرژی سبزی. "؛ مجله علمی پژوهشی " مواد پراثرژی "، سال هفتم، شماره ۱۵، صفحه ۲۳-۳۴، ۱۳۹۰.
- [4] Joo, Y. H.; Shreeve, J. M. "High-Density Energetic Mono- or Bis(oxy)-5- nitroiminotetrazoles."; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, Vol. 49, 7320-7323.
- [5] Levchik, S. V.; Ivashkevich, O. A.; Costa, A. L.; Gaponik, P. N. "Thermal Decomposition of Tetrazole-Containing Polymers. IV: Poly-1-vinyl-5-methyltetrazole and Poly-1-vinyl-5-phenyltetrazole."; *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, Vol.47, 225-234.
- [6] Henry, R. A. "Polymers and Copolymers of 5-Vinyl tetrazole."; *Chem. Abstr.*, 1963, Vol. 59:14132a.
- [7] Huang, M. R.; Li, X.G.; Li, S. X. "Resultful Synthesis of Polyvinyltetrazole from Polyacrylonitrile."; *React. Funct. Polym.*, 2004, Vol. 59, 53-61.
- [8] Livshits, R. M.; Danelyan, G. G.; Pimenov, Yu. T. "Water- Soluble Polymers Based on Polyacrylonitrile."; *Chem. Abstr.*, 1977, Vol. 87:119163s.
- [9] Aronson, J. "The Synthesis and Characterization of Energetic Materials from Sodium Azide."; Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, 2004.
- [10] Klapotke, T. M.; Sproll, S. M. "Nitrogen-Rich Polymers Based on 5-Bromo-1-vinyl-1H-tetrazole."; *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, Vol. 2010, 1169-1175.
- [11] Dabbagha, H. A.; Mansoori, Y. "Synthesis, Characterization, and Free Radical Polymerization of New Acrylamide-Based Monomer Containing a 1H-Tetrazole ring: Thermal Investigation and Derivatization of the Homopolymer."; *Russ. J. Org. Chem.*, 2007, Vol. 43, 888-896.
- [12] Kruglova, V. A.; Shaulina, L. P.; Kizhnyayev, V. N.; Annenkov, V. V. "Sorption Recovery of Mercury from Solutions with Vinyltetrazole Copolymers."; *Russ. J. Org. Chem.*, 2011, Vol. 84, 497-503.
- [13] Finnegan, W. G.; Henry, R. A.; Skolnik, S. "Polymers of Substituted Tetrazoles."; *Chem. Abstr.*, 1962, Vol. 56:15518c.
- [14] Sproll, S. M. "Investigation of Nitrogen-Rich polymers Based on Tetrazoles and Triazoles."; Ph.D. Thesis, University of Munich, 2009.
- [15] Einberg, F. J. "Adhesive Tetrazole Polymers and Process of Making Therefor."; US Patent 4013596, 1977.
- [16] Irvin, D. J.; Mason, M. H. "Tetrazole Based Linear Polymers."; US Patent 7557220, 2009.
- [۱۷] فرزندی، فائزه "سنتر زنجیر افزایشنده پراثرژی بیس هیدروکسی اتیل تترازول و بررسی اثر آن بر خواص مکانیکی و ترمو مکانیکی پلی یورتان های با پایه پلی اتر و پلی استر."؛ پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی، ۱۳۹۱.
- [18] LiGen, Q.; Anila, A. ; Fang, S. W. "Synthesis and Shape memory Behavior Study of Hyperbranched Poly(urethane-tetrazole)."; *Sci. China Chem.*, 2011, Vol. 54, No.9, 1461-1467.
- [19] Ang, H. G.; Pisharath, S. "Energetic Polymers."; John Wiley & Sons, 2012, 60-70.
- [۲۰] مطهری، سیامک و رضائیان، ایرج " خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها."؛ انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۶.
- [۲۱] باریکانی، مهدی " پلی یورتان: شیمی، خواص، کاربرد، زمانبندی."؛ انتشارات پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۸۵.
- [22] Mishra, I. B.; Kieft, J. V. "Insensrtive Binder for Propellants and Explosives."; US Patent 4875949, 1989.
- [۲۳] حسین پور، علیرضا و شاه بابایی، شهرام و طیبی، حبیب الله و بیگدلی، احمد "بررسی ارتباط بین ساختار و خواص الیاف آلیاژی پلی آمید / پلی بوتیلن ترفتالات تهیه شده به شیوه اختلاط مذاب."؛ سومین کنفرانس ملی مهندسی نساجی و پوشاک، یزد، ۱۳۹۰.
- [۲۴] اعلانی، جمال و خوش نیت، علیرضا و رحمت پور، علی " مطالعه خواص فیزیکی، مکانیکی و اشتعال پذیری الیاف ABS/PVC."؛ مجله پژوهش نفت، شماره ۵۷، صفحه ۵۲-۶۱، ۱۳۸۷.
- [۲۵] عباسزاده، علی و شکرالهی، پروین و فرهمندقوی، فرحید و قاسمی، اسماعیل "خواص مکانیکی و رفتار گرمایی آمیخته های (پلی کاپرولاکتون- پلی تتراهیدروفوران) ابر مولکولی."؛ مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره ۲، صفحه ۱۵۱-۱۶۳، ۱۳۹۱.