

سنتز و مشخصه یابی کوپلیمر سه دسته‌ای بر پایه پلی گلیسیدیل آزید

مصطفی چیزری^۱، یدالله بیات^{۲*}

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

(تاریخ وصول: ۹۷/۹/۲۸، تاریخ پذیرش: ۹۸/۱/۱۰)

چکیده

در پیشرانه‌های مرکب بایندر نقش کلیدی در عملکرد پیشرانه دارد. گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) یکی از مهم‌ترین بایندهای پراثری محسوب می‌شود ولی خواص مکانیکی، حرارتی و دمای انتقال شیشه‌ای مطلوبی ندارد. هدف این طرح بهبود خواص GAP به واسطه کوپلیمر کردن آن با پلی کاپرولاکتون است. کوپلیمر تری بلاک پراثری جدید با استفاده از پلی گلیسیدیل آزید (GAP) به‌عنوان ماکرو آغازگر و روش پلیمری شدن کاتیونی حلقه‌گشا با استفاده از مونومر کاپرولاکتون و در حضور دی بوتیل تین دی لورات به‌عنوان کاتالیست با راندمان ۹۱ درصد سنتز شد. کوپلیمر سه دسته‌ای پلی-کاپرولاکتون - پلی گلیسیدیل آزید - پلی کاپرولاکتون سنتز شده با استفاده از $^{13}\text{CNMR}$ ، $^1\text{HNMR}$ ، GPC و IR مشخصه یابی شد و رفتار حرارتی آن نیز با استفاده از DSC-TGA بررسی شد. نتایج نشان دهنده افزایش پایداری حرارتی و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر سنتز شده نسبت به GAP است.

واژه‌های کلیدی: کوپلیمر سه دسته‌ای، بایندر، پلی گلیسیدیل آزید، پلی کاپرولاکتون.

Synthesis and Characterization of Triblock Copolymer Base on Glycidyl Azide Polymer M. Chizari, Y. Bayat*

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 12/19/2018, Accepted: 3/30/2019)

Abstract

Binder has a key role in the performance of composite propellants. GAP is one of the most important energetic binders, however, it has not suitable mechanical and thermal properties, and Tg. The aim of this investigation is to improve the properties of GAP by its copolymerization with polycaprolactone. New energetic triblock copolymer was synthesized with a yield of 91% using glycidyl azide polymer (GAP) as a macroinitiator and following cation ring polymerization method using caprolactone monomer in the presence of dibutyltin dilaurate as catalyst. The synthesized PCL-GAP-PCL triblock copolymer was characterized using GPC, $^{13}\text{CNMR}$, $^1\text{HNMR}$, IR and its thermal behavior has been investigated using DSC-TGA. The results show increasing of thermal stability and reduction of glass transition temperature of the synthesized copolymer compared to GAP.

Keywords: Triblock Copolymer, Binder, Glycidyl Azide Polymer, Polycaprolactone.

۱- مقدمه

بایندر پلیمری است که برای نگه داشتن اجزای جداگانه فرمولاسیون پیشران به کار می‌رود. پلیمرها معمولاً برای ارتقاء خواص مکانیکی در مواد پراثری و افزایش مقاومت آن‌ها به ضربه، اصطکاک و گرما به واسطه ایجاد ماتریس محافظ در اطراف آن‌ها استفاده می‌شوند [۱].

بایندها را می‌توان از نظر محتوای انرژی یا خواص مکانیکی بررسی کرد. بایندها از لحاظ محتوای انرژی به دو دسته کلی بایندهای خنثی و پراثری طبقه‌بندی می‌شوند [۲].

بایندهای خنثی نسبت به بایندهای پراثری خواص مکانیکی مطلوب‌تری دارند. روش‌های تهیه بایندهای پراثری پرهزینه است اما این بایندها دارای ایمنی بالاتری نسبت به بایندهای خنثی هستند. زیرا افزایش میزان جامدات به‌ویژه عوامل اکسیدکننده باعث کاهش ایمنی نسبت به محرک‌ها می‌شود. بنابراین استفاده از بایندهای پراثری به جای بایندهای خنثی باعث افزایش ایمنی بدون کاهش میزان عملکرد پیشران می‌شود [۳].

بایندهای پراثری میزان انرژی ذاتی بالایی دارند. عدم مهاجرت نرم‌کننده‌های پراثری در حضور بایندهای پراثری (زیرا هم بایندهای پراثری و هم نرم‌کننده قطبی هستند) نیز از مزایای آن‌ها محسوب می‌شود. از بین بایندهای پراثری، پلی‌گلیسیدیل آزید (GAP) مهم‌تر و با اهمیت‌تر از همه به نظر می‌رسد. در واقع GAP، پلیمری مایع با وزن مولکولی حدود ۲۰۰۰ برای بایندها و با وزن مولکولی حدود ۵۰۰ و با گروه انتهایی آزید (GAPA) برای کاربری نرم‌کننده است [۴-۶]. وجود گروه‌های آزید و متیل در طول زنجیر اصلی ساختار پلیمر موجب افزایش محتوای انرژی این ترکیب می‌شود. GAP به دلیل ساختار شیمیایی خود قادر است یک سامانه بایندها-نرم‌کننده همسانی ارائه نماید و با ایزوسیانات‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها وارد واکنش شده و تولید پلی‌اورتان پراثری نماید. این ترکیب به نسبت غیر حساس و از نظر حرارتی پایدار است و می‌تواند بدون حضور اکسیدکننده با دما و فشار بالایی بسوزد و قادر است با اکسیدکننده‌هایی نظیر آمونیوم نیترات (به‌جای آمونیوم پرکلرات) تولید پیشران‌های پاکیزه و عاری از کلر و غیر قابل ردیابی نماید [۷-۱۰].

ساختار GAP، دارای یک گروه جانبی است که انعطاف‌پذیری این پلیمر را در دماهای پایین کاهش می‌دهد. بنابراین در فرمولاسیون این پیشران‌ها مقدار نرم‌کننده زیادی لازم است. همچنین پیشران‌های بر پایه GAP خواص مکانیکی خوبی از خود نشان نمی‌دهند. کوپلیمر کردن GAP با ساختار نرم و آمورف با پلیمری دارای ساختار کریستالی و سفت می‌تواند راه حل ساده‌ای برای بهبود دادن خواص مکانیکی GAP باشد [۱۱-۱۳].

بایندهای زمانی مناسب است که توانایی حمل فیبر بالا، خواص مکانیکی مطلوب و فرآیند پذیری خوبی داشته باشد. پلی‌کاپرولاکتون از نظر میزان جامد پذیری مانند بایندهای بوتادیانی با انتهای هیدروکسیل (HTPB) نیست ولی به دلیل دارا بودن گروه‌های قطبی در ساختار آن، توانایی بیشتری برای مخلوط شدن با استرهای نیترا نه دارد. پلی‌کاپرولاکتون اکسیژن بالانس بالا، خواص مکانیکی بسیار خوب، سازگاری بسیار بالا با نیتروسولوز و نیتروگلیسرین و امتزاج پذیری خوبی با نرم‌کننده‌های قطبی دارد. همین مسئله باعث می‌گردد تا پیشران‌های دارای بایندهای پلی‌کاپرولاکتون بسیار مورد توجه قرار گیرند [۱۴-۱۶].

کوپلیمرهای متفاوتی از پلی‌کاپرولاکتون تهیه و گزارش شده‌اند که علت آن دارا بودن خواص مکانیکی و جامدپذیری خوب و دمای انتقال شیشه‌ای مناسب و فرآیندپذیری مطلوب است. ولی پلی‌کاپرولاکتون نیز معایبی از جمله خنثی بودن را دارد، که به‌واسطه کوپلیمر کردن آن با یک پلیمر پراثری می‌توان معایب آن را بهبود بخشید [۱۷ و ۱۸].

GAP با HTPB و PCL به‌صورت آلیاژ درآمده و در فرمولاسیون پیشران به‌کارگیری شده است. نتایج حاکی از این است که به علت اختلاف پارامتر حلالیت GAP با این پلیمرها امتزاج پذیری خوبی نداشته و جدایش فاز ایجاد می‌شود و ضمن اینکه GAP دارای گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم و HTPB و PCL دارای گروه‌های هیدروکسیل نوع اول است و تفاوت فعالیت آن‌ها در واکنش با عوامل پخت ایزوسیاناتی قابل توجه است و این می‌تواند مشکلاتی در فرآیند پخت ایجاد نماید [۱۷-۱۱]. جهت بهبود خواص GAP می‌توان آن را با کاپرولاکتون کوپلیمر کرد، با این عمل گروه‌های عاملی انتهایی نوع اول ایجاد می‌شود که جهت پخت فعال‌تر است ضمن اینکه کوپلیمر کردن مشکلات آلیاژ کردن را مثل جدایی فاز و امتزاج پذیری را حل می‌کند. در این تحقیق سنتز کوپلیمر با استفاده از کاپرولاکتون به‌عنوان مونومر و GAP به‌عنوان ماکرو آغازگر در حضور کاتالیست دی‌بوتیل تین دی‌لورات انجام شد. شرایط واکنش از جمله دمای واکنش، زمان واکنش و مقدار کاتالیست مورد بررسی قرار می‌گیرد و شرایط سنتز بهینه ارائه شد. بعد از سنتز کوپلیمر خواص آن از جمله دمای انتقال شیشه‌ای، گرانی و جرم مولکولی مطالعه شده و کوپلیمر با استفاده از ¹HNMR، FT-IR¹³، CNMR،¹³C و GPC¹ مورد بررسی و شناسایی قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد و تجهیزات

مواد مورد استفاده شامل: اپی‌کلروهیدرین (۹۹٪)، کاپرولاکتون، ۱۰۴-بوتان دی‌ال، بور تری‌فلوراید اترا (۵۰٪)، دی‌بوتیل تین دی‌لورات، دی‌متیل‌فرمامید، منیزیم سولفات، سدیم آزید، نرمال‌هگزان از شرکت

3- Hydroxy Terminated Polybutadien
4- Gel Permeation Chromatography

1- Energetic
2- Glycidyl Azide Polymer

۲-۳- سنتز کوپلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL

در یک بالن دو دهانه مجهز به دماسنج و اتمسفر نیتروژن، ۵ گرم پلی گلیسیدیل آزید به‌عنوان ماکروآغازگر و ۰/۰۱ گرم دی بوتیل تین دی لورات به‌عنوان کاتالیزگر ریخته شد. مخلوط به مدت یک ساعت در دمای ۶۰°C هم‌زده شد. سپس دمای واکنش تا ۱۱۰°C افزایش یافت و ۷/۵ گرم مونومر کاپرولاکتون قطره قطره به مخلوط اضافه شد. پس از اتمام افزایش کاپرولاکتون مخلوط به مدت ۱۹ ساعت هم‌زده شد. پس از اتمام واکنش و سرد شدن ۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان به مخلوط اضافه شد. سپس با افزودن ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر، محصول دو فاز شده و فاز حاوی کوپلیمر استخراج گردید. سپس محصول با استفاده از منیزیم سولفات خشک و منیزیم سولفات با کاغذ صافی از محلول حاوی پلیمر جدا شد. حلال نیز توسط روتاری جدا شد و ۱۱/۳۹ گرم کوپلیمر به‌دست آمد (راندمان ۹۱ درصد).

(250MHz, CDCl₃ ¹HNMR δ(ppm)): δ = 3.40, δ = 3.66, δ = 2.31, δ = 1.65, 1.51; (250MHz, CDCl₃, ¹³CNMR δ(ppm)): δ = 173.2, δ = 78.6, δ = 64.1 ppm, δ = 34.4 ppm, δ = 28.8, δ = 25.4, δ = 24.5 ppm; FTIR(cm⁻¹): 3450, 2943, 2866, 1724, 1100.

۳- نتایج و بحث

در این طرح ابتدا پلی‌گلیسیدیل آزید (GAP) با استفاده از واکنش یک الکل دو‌عاملی با اپی‌کلروهیدرین در حضور کاتالیزگر BF₃ و در ادامه حذف کلر و جایگزینی آن با آزید سنتز شد. در مرحله دوم از GAP به‌عنوان یک ماکروآغازگر الکی دو‌عاملی و از دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL)^۴ به‌عنوان کاتالیزگر واکنش پلیمریزاسیون حلقه‌گشای کاپرولاکتون استفاده شد تا پلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL به‌دست آید. شمای سنتز کوپلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL در شکل (۱) آورده شده است.

برای جلوگیری از واکنش‌های آب تمام حلال‌ها خشک شده و واکنش‌ها نیز تحت گاز بی‌اثر انجام شد. شرایط انجام واکنش نیز بررسی و بهترین شرایط برای انجام واکنش تعیین شد. بهترین دما برای انجام واکنش ۱۱۰°C تعیین شد و برای جلوگیری از تخریب گروه‌های آزید از دمای بالاتر از آن استفاده نشد.

۳-۱- شناسایی محصول

در این قسمت پلیمر و کوپلیمر سنتز شده با استفاده از FT-IR، GPC، ¹HNMR و ¹³CNMR مورد بررسی قرار گرفت.

شکل (۲) نشان دهنده طیف FT-IR دو نوع پلیمر است که در مورد GAP پیک مشاهده شده در ۲۱۰۱ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی گروه آزید (-N₃)، پیک‌های ۱۱۳۰ cm⁻¹ و ۱۲۵۰ cm⁻¹ مربوط به

مرک^۱ و دی‌کلرومتان از شرکت مجلی خریداری شد. تجهیزات مورد استفاده برای شناسایی ترکیب‌های سنتز شده شامل طیف بینی مادون‌قرمز Nicolet 800 (دانشگاه مالک اشتر) و طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته به‌وسیله Bruker DPX-250 در 250MHz (دانشگاه امام حسین (ع)) بود. برای انجام آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)^۲ و دستگاه آنالیز گرما وزن سنجی (TGA)^۳ از دستگاه PerkinElmer, STA 6000 (دانشگاه مالک اشتر) استفاده شد. کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) با استفاده از دستگاه Agilent GPC 1100 (پژوهشکده پلیمر) و با حلال تتراهیدروفوران انجام گرفت.

۲-۲- سنتز گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP)

به یک بالن دو دهانه مجهز به دماسنج و اتمسفر نیتروژن مقدار ۲/۷ گرم (۰/۲۹ مول) ۴ و ۱ بوتان دی ال، ۲۲۵ میلی لیتر دی کلرو متان و ۰/۷ میلی لیتر (۶/۲۵ میلی مول) کمپلکس تری فلئورید بور دی اتیل اترات اضافه گردید، مخلوط به مدت یک ساعت در دمای محیط هم‌زده شده و سپس ظرف واکنش در داخل حمام آب یخ قرار داده شد. ۲۵ گرم (۰/۲۱ مول) اپی کلرو هیدرین قطره قطره به مخلوط اضافه گردید. پس از اتمام افزایش اپی کلرو هیدرین، مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. پس از اتمام واکنش، رنگ مخلوط واکنش زرد کم‌رنگ است. ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه و فاز آلی دو بار توسط آب مورد شستشو قرار گرفت، سپس با منیزیم سولفات خشک شد و حلال توسط روتاری جدا شد، در انتها ۲۴/۸۵ گرم پلی اپی کلروهیدرین به‌دست آمد (راندمان ۸۹/۷ درصد).

در مرحله دوم ۲۰ گرم پلی اپی کلرو هیدرین به‌دست آمده از مرحله اول را در ۱۰۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید، در یک بالن دو دهانه مجهز به ترمومتر حل گردید. بالن داخل حمام روغن با دمای ۶۰°C قرار داده شد. ۲۰ گرم (۰/۲۷ مول) سدیم آزید به تدریج و ظرف مدت ۳۰ دقیقه به مخلوط اضافه شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای ۹۰°C حرارت داده شده و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد، پس از اتمام زمان واکنش، مخلوط تا دمای محیط سرد و توسط کاغذ صافی، صاف گردید سپس حلال توسط روتاری جدا شد و فاز آلی حاوی GAP در ۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان حل شده و با ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر شسته شد، در انتها از منیزیم سولفات برای خشک کردن نمونه استفاده و سپس از کاغذ صافی برای جدا کردن آن از پلیمر استفاده شد و حلال توسط روتاری جدا شد. مقدار ۱۷/۱۲ گرم GAP به‌دست آمد (راندمان ۸۶ درصد).

(250MHz, CDCl₃ ¹HNMR, δ(ppm)): δ = 3.40, δ = 3.66, δ = 2.31, δ = 1.65, 1.41, δ = 4.06; (250MHz, CDCl₃, ¹³CNMR δ(ppm)): δ = 78.6, δ = 70.14, δ = 51.5; FTIR (cm⁻¹): 3450, 2101, 2925, 2868, 1281, 1121.

4- Dibutyltin Dilaurate

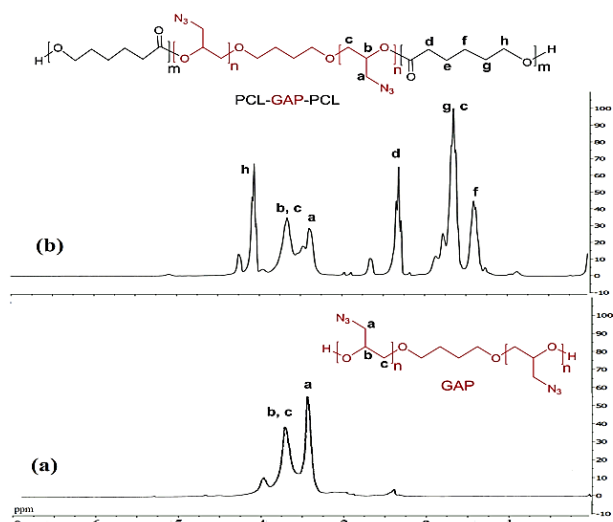
1- Merck

2- Differential Scanning Calorimetry

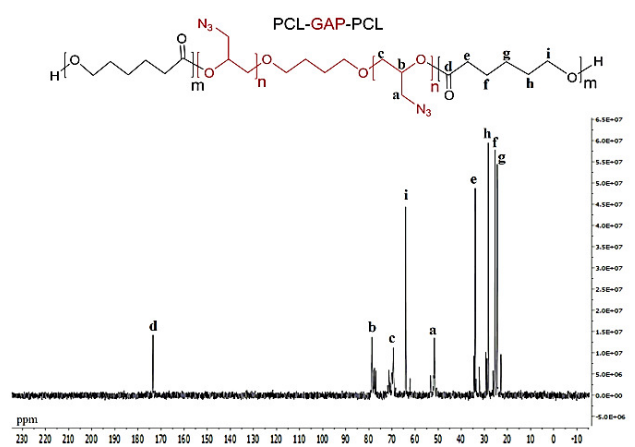
3- Thermal Gravimetry Analysis

تکرار پیک‌های مربوط به پلی گلیسیدیل آزید در کنار پیک‌های مربوط به کاپرولاکتون نشان دهنده سنتز کوپلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL است.

طیف ^{13}C NMR کوپلیمر تری بلاک PCL-GAP-PCL در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص شده است تمام پیک‌های مربوط به کوپلیمر سنتز شده در طیف ظاهر شده و سپس مشخصه یابی شده است.



شکل ۳- طیف ^1H -NMR ماکرو آغازگر GAP و همچنین کوپلیمر PCL-GAP-PCL.

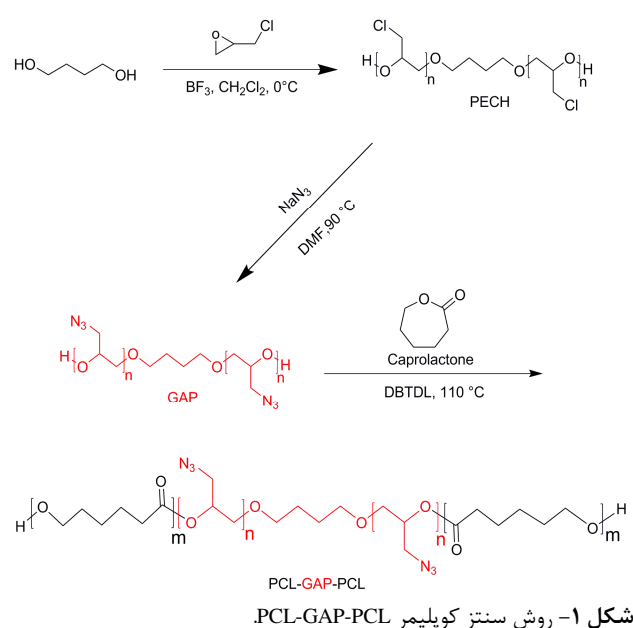


شکل ۴- طیف ^{13}C NMR کوپلیمر PCL-GAP-PCL.

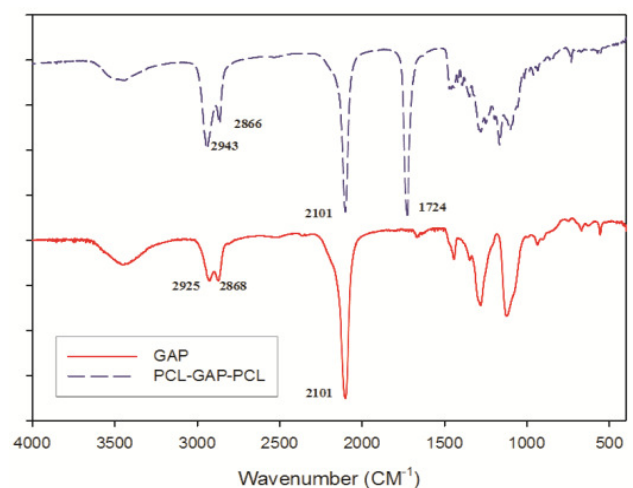
۳-۲- بررسی جرم مولکولی

اندازه‌گیری \bar{M}_w و \bar{M}_n دو نوع پلیمر با استفاده از کروماتوگرافی زل تراوا (GPC) انجام گرفت. ویژگی‌های ساختاری GAP و PCL-GAP-PCL همچون وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و غیره به‌طور خلاصه در جدول (۱) آورده شده است. همان‌طور که در شکل (۵) مشخص است نمودار GPC کوپلیمر سه دسته‌ای تنها یک پیک نشان می‌دهد که این دلیلی بر تشکیل کوپلیمر است.

فرکانس کششی C-O و پیک‌های مشاهده شده در ناحیه 2866cm^{-1} و 2945cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی متقارن و نامتقارن CH_2 است، در نهایت پیک پهن در ناحیه 3500cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی $-\text{OH}$ بوده که در انتهای پلیمر وجود دارد. همچنین شکل (۲) طیف کوپلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL سنتزی را نشان می‌دهد که در این طیف نوار جذبی گروه کربونیل پلی کاپرولاکتون در 1724cm^{-1} و پیک‌های کششی اتری و پیوندهای C-O اتری در 1099cm^{-1} دیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی پلی کاپرولاکتون و پلی گلیسیدیل آزید در این طیف دیده می‌شود و می‌توان بیان داشت که در ساختار پلیمر سنتز شده هر دو گروه ساختار پلیمری دیده می‌شود.



شکل ۱- روش سنتز کوپلیمر PCL-GAP-PCL.

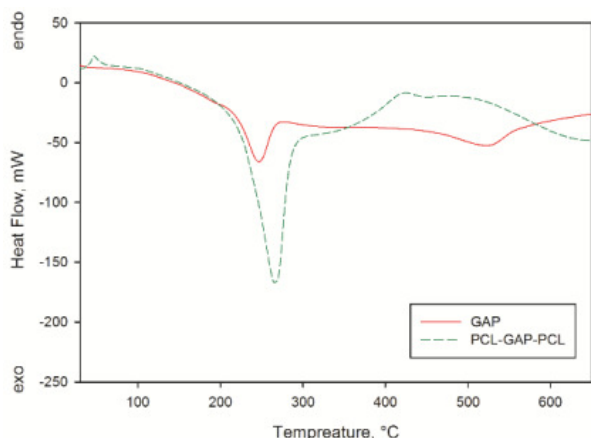


شکل ۲- مقایسه طیف IR ماکرو آغازگر GAP و کوپلیمر PCL-GAP-PCL.

طیف‌های ^1H -NMR پلیمر سه دسته‌ای سنتز شده و همچنین GAP مورد استفاده به‌عنوان آغازگر در شکل (۳) آورده و شناسایی شده‌اند،

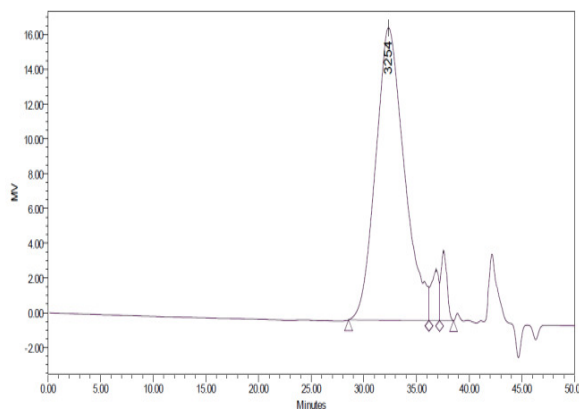
۳-۴- بررسی رفتار حرارتی

در شکل (۶) آنالیز DSC ترموگرام دو پلیمر GAP و PCL-GAP-PCL نشان داده و مقایسه شده است که نتایج نشان دهنده آن بود که گروه آزید متصل به GAP در دمای ۲۲۰°C شروع به واپاشی کرده و بیشترین مقدار آن در دمای ۲۴۵°C رخ می‌دهد [۴]، ولی گروه آزید در کوپلیمر سه دسته‌ای جدید سنتز شده از ۲۳۱°C شروع به واپاشی کرده و دما در نقطه بیشینه تخریب گروه آزید برابر ۲۶۵°C است. شروع واپاشی پلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL در ۱۱ درجه سلسیوس از GAP بیشتر بوده و نقطه بیشینه آن نیز ۲۰ درجه سلسیوس از GAP بیشتر است. نمودار TGA دو نوع پلیمر نیز در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است کاهش جرم به دلیل واپاشی گروه آزید و آزاد شدن گاز نیتروژن در پلیمر سه دسته‌ای در دمای بالاتری نسبت به GAP انجام شده است که این امر نشان دهنده پایداری بیشتر گروه‌های آزید در پلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL نسبت به GAP است.



شکل ۶- نمودار آنالیز حرارتی DSC پلیمرهای GAP و PCL-GAP-PCL.

شکل (۷) نمودار TGA پلیمرهای GAP و کوپلیمر سه دسته‌ای را نشان می‌دهد، در هر دو پلیمر دو کاهش جرم ملاحظه می‌شود که کاهش جرم اول ناشی از واپاشی گروه آزید و آزاد شدن گاز نیتروژن که در پلیمر سه دسته‌ای در مقایسه با GAP، به علت محتوای کمتر آزید نسبت به جرم مولکولی کلی PCL-GAP-PCL کمتر است، بنابراین مقدار کمتری گاز نیتروژن آزاد شده است و جرم کمتری از دست رفته است. کاهش جرم دوم نیز به دلیل تخریب زنجیره‌های پلی اتری است. ترموگرام حاصل از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) در دمای پایین برای به دست آوردن دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) در شکل (۸) برای نمونه کوپلیمر تری بلاک PCL-GAP-PCL نشان داده شده است و T_g آن برابر ۶۴/۳°C- گزارش شده است. این عدد حد واسط بین T_g پلی گلیسیدیل آزید (۴۵°C-) و T_g پلی کاپرولاکتون (۷۰°C-) است. از طرفی تنها یک عدد برای دمای انتقال شیشه‌ای گزارش شده نشان دهنده تشکیل کوپلیمر و بهبود خواص حرارتی GAP است.



شکل ۵- نمودار GPC کوپلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL.

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز GPC.

پلیمر	وزن مولکولی متوسط عددی (gr/mol)	وزن مولکولی متوسط وزنی (gr/mol)	وزن مولکولی میانگین (gr/mol)	توزیع جرم مولکولی
GAP	۱۰۶۴	۱۳۶۳	۱۶۶۷	۱/۲
PCL-GAP-PCL	۲۶۱۰	۳۴۱۶	۴۴۱۲	۱/۳

۳-۳- بهینه‌سازی واکنش

به منظور بهینه‌سازی واکنش سنتز کوپلیمر PCL-GAP-PCL از طریق ماکرو آغازگر GAP، تأثیر سه متغیر دما، زمان و میزان کاتالیزگر بر روی راندمان کوپلیمریزاسیون بررسی شد که نتایج به دست آمده در جدول (۲) آورده شده است. نتایج نشان دهنده آن است که بالاترین راندمان برای سنتز پلیمر در دمای ۱۱۰°C، ۲۴ ساعت و همچنین ۱ میلی‌گرم کاتالیزگر است.

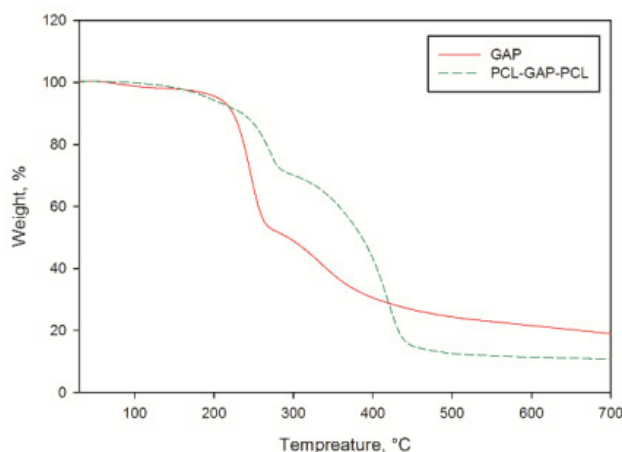
جدول ۲- بهینه‌سازی سنتز کوپلیمر PCL-GAP-PCL.

ردیف	دما (°C)	زمان (ساعت)	کاتالیزگر (%)*	راندمان (%)
۱	۸۰	۲۴	۲	۴۷
۲	۹۰	۲۴	۲	۵۶
۳	۱۰۰	۲۴	۲	۸۰
۴	۱۱۰	۲	۲	۲۰
۵	۱۱۰	۵	۲	۶۱
۶	۱۱۰	۱۰	۲	۷۳
۷	۱۱۰	۲۴	۱	۴۶
۸	۱۱۰	۲۴	۲	۹۱
۹	۱۱۰	۲۴	۴	۹۱

* درصد وزنی نسبت به آغازگر

۳-۵- محاسبه تعداد واحد تکراری

پلیمر سه دسته‌ای سنتز شده دامنه‌ای از پلیمرهای با واحدهای تکراری مختلف را دربر می‌گیرد. مقداری را که برای GPC برای Mn می‌دهد میانگین جرم مولکولی پلیمرهای تشکیل شده است. بنابراین با استفاده از جرم مولکولی میانگین پلیمر و جرم مولکولی واحد تکراری (Ru) میانگین شمار واحدهای تکراری را می‌توان محاسبه کرد (شکل‌های ۹ و ۱۰).



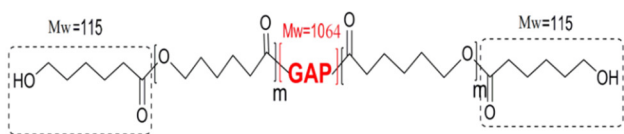
شکل ۷- نمودار آنالیز حرارتی TGA پلیمرهای GAP و PCL-GAP-PCL.

۳-۶- محاسبه موازنه اکسیژن

یکی از ویژگی‌های بهینه و مطلوب برای یک بایندر داشتن موازنه اکسیژن بالا است. درصد موازنه اکسیژن نرم‌کننده از معادله (۱) محاسبه شد [۲۰].

$$\% \text{ oxygen balance} = \frac{-1600(2x + \frac{y}{2} - z)}{\text{mol.wt}} \quad (1)$$

در این معادله x، y و z به ترتیب شمار اتم‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن است. در جدول (۳) درصد موازنه اکسیژن GAP و PCL- (شکل‌های ۹ و ۱۰) ارائه شده است. یکی از ویژگی‌های یک بایندر مناسب داشتن موازنه اکسیژن بهینه است. با توجه به اینکه میانگین شمار واحدهای تکراری در بایندر سنتز شده تقریباً ۸ است درصد موازنه اکسیژن آن ۸۲/۶۱- است. گروه‌های استری موجود در ساختار کوپلیمر به علت داشتن اتم‌های اکسیژن باعث افزایش موازنه اکسیژن می‌شوند. از طرف دیگر در بایندهای پراثری حساسیت بایندر به ضربه افزایش می‌یابد. بنابراین در سنتز این پلیمر سه دسته‌ای نسبت ماکروآغازگر (GAP) به مونومر کاپرولاکتون به گونه‌ای انتخاب شد تا بین موازنه اکسیژن و حساسیت بایندر توازن برقرار شود.



شکل ۱۰- محاسبه تعداد واحد تکرار شونده در کوپلیمر PCL-GAP-PCL.

$$R(u) = 114$$

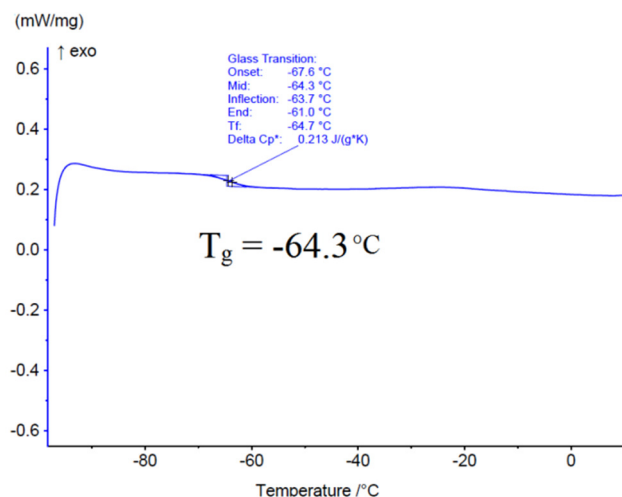
$$Ru.N = (2610 - 1294) \div 114 = 11.5 \approx 12$$

جدول ۳- درصد موازنه اکسیژن پلیمرها.

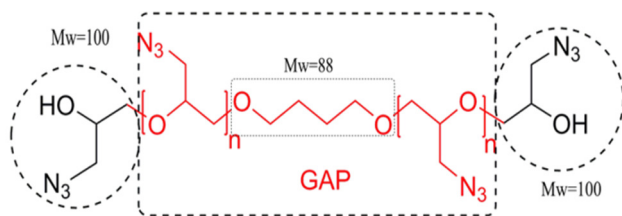
درصد موازنه اکسیژن	وزن مولکولی (gr/mol)	فرمول مولکولی	پلیمر
-۱۵۴.۰۵	۱۰۸۰	C ₃₄ H ₆₀ N ₃₀ O ₁₂	GAP
-۱۸۴/۵۲	۲۶۱۰	C ₁₁₈ H ₂₀₂ N ₃₀ O ₃₆	PCL-GAP-PCL

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ابتدا گلیسیدیل آزید پلیمر با وزن مولکولی ۱۰۸۰ gr/mol سنتز شد. سپس کوپلیمر تری بلاک PCL-GAP-PCL با استفاده از مونومر کاپرولاکتون و پلی گلیسیدیل آزید با جرم مولکولی ۱۰۶۴ گرم بر مول به‌عنوان ماکروآغازگر و با استفاده از کاتالیست دی بوتیل تین دی‌لورات سنتز شد. شناسایی این کوپلیمر به‌وسیله



شکل ۸- نمودار DSC کوپلیمر PCL-GAP-PCL در دمای پایین.



شکل ۹- محاسبه تعداد واحد تکراری GAP.

$$R(u) = 99$$

$$Ru.N = (1064 - 188) \div 99 = 7.8 \approx 8$$

- [9] Frankel, M.; Grant, L.; Flanagan, J. "Historical Development of Glycidyl Azide Polymer"; *J. Propul. Power* 1992, 8, 560-563.
- [10] Nazare, A.; Asthana, S.; Singh, H. "Glycidyl Azide Polymer (Gap)-an Energetic Component of Advanced Solid Rocket Propellants"; *J. Energ. Mater.* 1992, 10, 43-63.
- [11] Vasudevan, V.; Sundararajan, G. "Synthesis of GAP-PB-GAP Triblock Copolymer and Application as Modifier in AP/HTPB Composite Propellant"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 1999, 24, 295-300.
- [12] Mohan, Y. M.; Raju, K. M. "Synthesis and Characterization of HTPB-GAP Cross-Linked Co-Polymers"; *Des. Monomers Polym.* 2005, 8, 159-175.
- [13] Min, B. S.; Baek, G.; Ko, S. W. "Characterization of Polyether-Type GAP and PEG Blend Matrices Prepared with Varying Ratios of Different Curatives"; *J. Ind. Eng. Chem.* 2007, 13, 373-379.
- [14] Gorrasi, G.; Tortora, M.; Vittoria, V.; Pollet, E.; Lepoittevin, B.; Alexandre, M.; Dubois, Ph. "Vapor Barrier Properties of Polycaprolactone Montmorillonite Nanocomposite: Effect of Clay Dispersion"; *Polymer* 2003, 44, 2271-2279.
- [15] Meng, F.; S. Zheng.; Zhang, W.; Li, H.; Liang, Q. "Nanostructured Thermosetting Blends of Epoxy Resin and Amphiphilic Poly (ϵ -Caprolactone)-Block-Polybutadiene-Block-Poly (ϵ -Caprolactone) Triblock Copolymer"; *Macromolecules* 2006, 39, 711-719.
- [16] Kolonko, K. J.; Barnes, M. W.; Biegert, L. L. "High Molecular Weight Polycaprolactone Prepolymers Used in High-Energy Formulations"; *US Patent* 4,775,432, 1988.
- [17] Sun Min, B. "Characterization of the Plasticized GAP/PEG and GAP/PCL Block Copolyurethane Binder Matrices and its Propellants"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2008, 33, 131-138.
- [18] Eroglu, M. S.; Hazer, B.; Güven, O. "Synthesis and Characterization of Hydroxyl Terminated Poly (Butadiene)-g-Poly (Glycidyl Azide) Copolymer as a New Energetic Propellant Binder"; *Polym. Bull.* 1996, 36, 695-701.
- [19] Zafer, U.; Mustafa, D.; Sukru, Y.; Bahattin, A.; Ulku, A.; Mustafa, D. "Two-Arm PCL and PLLA Macrophotoinitiators with Benzoin End-Functional Groups by Combination of Rop and Click Chemistry and Their Use in the Synthesis of A2B2 Type Miktoarm Star Copolymers"; *Polymer* 2017, 123, 153-68.
- [20] Urbanski, T.; Vasudena, S. K. "Explosions Band Explosive: Fundamental Aspects"; *J. Sci. Ind. Res.* 1981, 40, 512- 519.
- دماي انتقال شیشه‌ای با تکنیک DSC برای کوپلیمر $^{13}\text{C-NMR}$ ، $^1\text{H-NMR}$ و IR انجام شد. دمای انتقال شیشه‌ای با تکنیک DSC برای کوپلیمر ^{13}C -۶۴/۳- به دست آمد که این عدد میانگین دمای انتقال شیشه‌ای پلی گلیسیدیل آزید (۳۵-) و پلی کاپرولاکتون (۶۷-) است. این مطلب تشکیل کوپلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL را تأیید می‌کند. نتایج حاصل از DSC-TGA در دمای بالا نشان دهنده افزایش پایداری کوپلیمر سنتز شده نسبت به GAP است. شرایط سنتز کوپلیمر سه دسته‌ای PCL-GAP-PCL نیز بهینه شد که در نهایت دمای بهینه واکنش ۱۱۰ درجه سلسیوس و زمان بهینه ۲۴ و مقدار کاتالیزگر یک میلی‌گرم ساعت تعیین شد. کوپلیمر تری بلاک PCL-GAP-PCL را می‌توان با جرم مولکولی مورد نیاز با استفاده از تغییر نسبت مونومر به آغازگر سنتز کرد. موازنه اکسیژن نیز برای کوپلیمر ۱۸۴- به دست آمد.

مراجع

- [1] Sutton, G. P. "Rocket Propulsion Elements"; John Wiley & Sons Inc: New York, 1992.
- [2] Colclough, M. E. "Energetic Polymers as Binders in Composite Propellants and Explosives"; *Poly. Adv. Technol.* 1994, 5, 554-560.
- [3] Agrawal, J. P.; Hodgson, R. "Organic Chemistry of Explosives"; John Wiley & Sons: New York, 2007.
- [4] Selim, K.; Özkar, S.; Yilmaz, L. "Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and GAP-Based Binders for Composite Propellants"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 538-546.
- [5] Kasikci, H.; Pekel, F.; Ozkar, S. "Curing Characteristics of Glycidyl Azide Polymer-Based Binders"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 80, 65-70.
- [6] Harusuke, T.; Akira, I. "Synthesis and Characterization of Glycidyl Azide Polymer"; *Kogyo Kayaku.* 1990, 51, 207-215.
- [7] Agrawal, J. P. "High Energy Materials"; Wiley & Sons: New York, 2011.
- [8] Harusuke, T.; Takeo, S.; Keiichi, H.; Akira, I. "Synthesis and Physico - Chemical Properties of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and the Application of GAP/Ammonium Nitrate Based Propellants to a Small Motor"; *21st Int. Ann. Conf. ICT, 1990, 7 - 14.*