

سنتز و مشخصه یابی پلی (۲،۲- بیس (آزیدومتیل)-۱،۳- پروپیلن آدیپات)

به عنوان بایندر پراورشی

منا رضایی^۱، منصور شهیدزاده^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد ۲- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۹۵/۱/۲۹، تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۱۰)

چکیده

پلی استر پلی ال های پراورشی به عنوان بایندر جایگزین در پیشرانده های جامد کامپوزیت پراورشی استفاده می شوند. در این پژوهش، ابتدا پلیمر پلی (۲،۲- بیس (برومومتیل)-۱،۳- پروپیلن آدیپات) به عنوان یک بایندر پراورشی زا، از طریق واکنش تراکمی مستقیم ۲،۲ دی برومو-۱،۳- پروپان دی ال و آدیپیک اسید سنتز شده و سپس آزیداسیون این پلیمر در حضور سدیم آزید، منتهی به تشکیل پلی (۲،۲- بیس (آزیدومتیل)-۱،۳- پروپیلن آدیپات) استر شد. پلی آزیدواستر با استفاده از آنالیزهای *FTIR*، *HNMR* و آنالیز عنصری شناسایی و مشخصه یابی شد. نتایج کروماتوگرافی ژل تراوا نشان می دهد که میانگین عددی جرم مولکولی پلی آزیدواستر حدود ۵۹۰۰ گرم بر مول است. همچنین نتایج *DSC/TGA* نشان می دهد که پلی آزیدواستر در طی یک فرایند سه مرحله ای تجزیه می شود. که دو مرحله اول مرتبط با تجزیه گروه های جانبی آزیدو متیل است. همچنین برای تفسیر کاهش دمای انتقال شیشه ای پلی آزیدواستر، مطالعه آنالیز کنفورماسیونی از طریق حرکت همزمان زوایای دو وجهی $O^*-CH_2-C(CH_2Br)_2-CH_2OH$ در واحد تکراری با استفاده از محاسبات نیمه تجربی *PM6* انجام شده است، نشان می دهد که انرژی فعال سازی برای چرخش زنجیر در پلی آزیدواستر کمتر از پلی برومواستر است و این پلیمر با سهولت بیشتری حرکت میل لنگی را انجام می دهد و به همین دلیل دمای انتقال شیشه ای آن کمتر است.

واژه های کلیدی: ۲،۲ دی برومو-۱،۳- پروپان دی ال، آدیپیک اسید، پلیمریزاسیون تراکمی، پلی آزیدواستر پلی ال، بایندر.

Synthesis and Characterization of Poly(2,2-Bis(Azidomethyl)-1,3-Propylene Adipate) as Energetic Binder

M. Rezaee, M. Shahidzadeh*

Maleke Ashtar University of Technology

(Received: 4/17/2016, Accepted: 5/30/2016)

Abstract

Energetic Polyester polyols are used in high energy solid composite propellant as an alternative binder. In this research, poly(2,2-bis(azidomethyl)-1,3-propylene adipate) was synthesized from direct polycondensation reaction between an adipic acid and 2,2-bis(bromomethyl)-1,3-propanediol. Then, azidation of polybromoester afforded polyazidoester as an energetic polyester. Polyazidoester has been identified and characterized by FTIR, ¹H-NMR, GPC, DSC and elemental analysis methods. The result of GPC showed that the molecular weight of the synthesized polyester is about 5900 g/mol. The result of TGA/DSC showed that the thermal decomposition of polyazidoester involved three steps. It is found that the first and second steps were mainly correspond to the thermal decomposition of azidomethyl groups (CH₂N₃) to methylnitrene group (CH₂N:), and the third step was mostly correspond to the thermal decomposition of the remained polyester backbone. Also for interpreting the dropping of glass transition temperature of azidoester, conformational analysis about two-O*-CH₂-C(CH₂Br)₂-CH₂OH dihedral angles has been carried out by PM6 semiempirical calculation. The results have shown that the activation energy of crankshaft motion of the polyester segments is reduced by substitution of bromine with azide causing lower Tg of polyazidoester compared to polybromoester.

Keywords: 2,2-Bis(Bromomethyl)-1,3-Propanediol, Adipic Acid, Condensation Polymerization, Poly Azido Ester, Binder.

۱- مقدمه

در پلیمریزاسیون، سبب تولید محصولی با گروه انتهایی هیدروکسیل می‌شود. واکنش بدون حضور کاتالیزور نیز صورت می‌گیرد زیرا گروه‌های کربوکسیل اسیدی نقش کاتالستی نیز ایفا می‌کنند. اما بهترین نتیجه‌ها (زمان واکنش کم و اسیدیته نهایی پایین) در حضور کاتالیزورهای خاص مانند: پاراتولون سولفونیک اسید، ترکیبات قلع (اکتوات قلع)، آنتیموان، تیتانیوم (تتراپوتیل تیتانات)، روی (استات روی)، منگنز (استات منگنز) یا ترکیبات سرب و اخیراً کاتالیزورهای آنزیمی (لیپازها)، حاصل می‌شود [۱۸، ۲۵]. پیش‌پلیمرهای حاوی گروه آزید (N₃) معمولاً به عنوان پیش‌پلیمر با گروه‌های جانبی فعال شناخته می‌شوند و لذا می‌توانند در واکنش‌های پسا پلیمریزاسیون شرکت نمایند. آزیدو پلی‌استر پلی‌ال‌ها، پلیمرهایی با گروه جانبی آزیدی هستند که می‌توانند با عوامل پخت استیلنی از طریق گروه‌های آزیدی و با عوامل پخت ایزوسیاناتی از طریق گروه‌های هیدروکسیل شبکه‌ای شوند همچنین آزیدو پلی‌استر پلی‌ال‌ها از طریق هر دو گروه آزید و هیدروکسیل به صورت همزمان و دوگانه^۱ پخت شوند.

در این پژوهش، رزین پلی (۲،۲- بیس آزیدو متیل)-۱،۳- پروپیلن آدیپات حاوی گروه‌های آزیدو از واکنش تراکمی مستقیم بین ۲،۲- دی‌برمو-۳،۱- پروپان دی‌ال و آدیپیک اسید سنتز شده و خواص آن از قبیل دمای انتقال شیشه، وزن مولکولی پلیمر و پایداری حرارتی آن مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد و تجهیزات

آدیپیک اسید، پاراتولون سولفونیک اسید، تولون، سدیم آزید، دی متیل سولفوکسید، سدیم سولفات بدون آب، تتراهیدروفوران، استیک انیدرید، پیریدین، پتاسیم هیدروکسید، اتانول، پتاسیم هیدروژن فتالات و شناساگر فنل فتالین از شرکت مرک، ۲،۲- بیس (برمومتیل)-۳،۱- پروپان دی‌ال از شرکت سیگما تهیه و مصرف شدند. آنالیز FT-IR توسط دستگاه طیف سنج Bruker انجام شد. ¹H-NMR توسط دستگاه Bruker 300MHz با استفاده از تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی و حلال CDCl₃ انجام شد. آنالیزهای وزن سنجی حرارتی^۲ (TGA) و کالری متری روبشی تفاضلی^۳ (DSC) با استفاده از دستگاه Mettler Toledo DSC1 در محیط نیتروژن و با سرعت گرمایش ۱۰ °C min⁻¹ انجام گرفت. مقادیر وزن مولکولی به وسیله دستگاه GPC مدل 2410 GPCWATERS با حلال تترا هیدروفوران (THF) و استاندارد پلی استایرن انجام پذیرفت. آزمون سختی نیز بر اساس استاندارد ASTM-D2240 و Shore A توسط دستگاه Zwick انجام شد.

پیش‌رانه‌های جامد کامپوزیت از سه جز بایندر، اکسیدکننده و سوخت فلزی تشکیل شده‌اند [۱]. بایندر علاوه بر اینکه نقش نگه‌دارنده پرکننده‌های جامد را دارد، خواص مکانیکی و حرارتی متناسب با الزامات سیستمی شبکه را نیز فراهم می‌کند [۲]. چون هدف اصلی پیش‌رانه‌ها تأمین تراست لازم برای جابجایی محموله‌های مورد نظراست لذا هر اندازه پیش‌رانه مقدار ایمپالس ویژه بیشتری را تأمین کند می‌تواند تراست بزرگ‌تری را برای انتقال محموله‌های بیشتری فراهم نماید. یک راهکار برای افزایش ایمپالس و انرژی پیش‌رانه، جایگزینی اجزای خنثی بایندر با اجزای دارای گروه‌های انرژی‌زا است. معمولاً این تغییر با جایگزینی پیش‌پلیمرها و نرم‌کننده‌های خنثی با مشابه انرژی‌زی آن که حاوی گروه‌های جانبی نیتروآمین (-N-NO₂)-، دی فلوروآمین (-NO₂)-، آزیدی (-N₃)- و نیترو (NO₂) است، تأمین می‌شود [۳]. پلیمرهای پراثرژی‌ای که تاکنون سنتز شده و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند به سه دسته کلی پلی‌بوتادی‌ان پلی‌ال، مانند نیتروپلی‌بوتادی‌ان با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی مانند (NHTPB) [۴-۶]، پلی‌اترپلی‌ال انرژی‌زا مانند گلاسیفیک‌آزیدپلیمر (GAP) [۷-۱۰]، پلی‌گلاسیفیک‌آزید نیترات (PGLYN) [۱۱-۱۲]، پلی‌۳- نیتراتو متیل-۳- متیل اکستان (PNIMO) [۱۳] پلی‌۳- آزیدو متیل-۳- متیل اکستان (PAMO)، پلی‌۳،۳- بیس آزیدو متیل اکستان (PBAMO) [۱۴-۱۶] و دسته سوم پلی‌استرپلی‌ال‌های پراثرژی [۱۷] تعلق دارند.

پلی‌استرپلی‌ال‌ها پلیمرهای دارای وزن مولکولی پایین (۴۰۰-۱۰۰۰ گرم برمول) می‌باشند که به واسطه وجود گروه‌های استری و هیدروکسیل انتهایی مشخص می‌شوند. پلی‌استرپلی‌ال‌ها به عنوان دومین گروه بزرگ و مهم الیگوپلی‌ال‌ها پس از پلی‌اترپلی‌ال‌ها می‌باشند. پلی‌استرپلی‌ال‌ها می‌توانند در الاستومرهای پلی‌یورتان، فوم‌های انعطاف‌پذیر، پوشش‌ها، مواد چسبیده، فوم‌های محکم، چرم مصنوعی و عوامل درزگیر بکار روند [۲۲-۱۸]. سه روش کلی برای سنتز پلی‌استر پلی‌ال‌ها وجود دارد، روش اول شامل واکنش ترانس استری شدن بین دی‌متیل استرهای دی‌کربوکسیلیک اسید یا اسیدهای دو عاملی نظیر دی‌متیل آدیپات، دی‌متیل ترفتالات، دی‌متیل کربنات یا حتی پلی‌اتیلن ترفتالات با گلیکول‌ها است [۲۲-۱۸]. در روش دوم پلیمریزاسیون حلقه‌گشایی استرهای حلقوی، مانند ε-کاپرولاکتان یا کربنات‌های حلقوی مانند اتیلن گلیکول کربنات، پروپیلن گلیکول کربنات، نونپتیل گلیکول کربنات صورت می‌گیرد [۲۳]. روش سوم واکنش مستقیم پلی‌استری شدن دی‌اسیدها با گلیکول‌ها است که به عنوان مهم‌ترین مسیر سنتز صنعتی برای پلی‌استر پلی‌ال‌ها است [۲۴].

واکنش پلیمریزاسیون تراکمی بین دی‌کربوکسیلیک اسید و گلیکول‌ها، یک واکنش تعادلی است و با حذف مداوم آب از محیط واکنش، این تعادل به سمت تشکیل پلی‌استر پلی‌ال‌ها پیش می‌رود [۱۸]. استفاده از مقدار کمی والانی بیشتر گلیکول نسبت به اسید

1- Dual Curing

2- Thermal Gravimetry Analysis (TGA)

3- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

۲-۲- سنتز پلی (۲،۲- بیس برومتیل) -۳،۱- پروپیلن آدیپات

به یک فلاسک مجهز به میرد رفلکس و رابط دین استارک، ۳/۵۸ گرم ۲،۲- بیس (برومتیل) -۳،۱- پروپان دی‌ال، ۲ گرم آدیپیک اسید، ۰/۱۴ گرم کاتالیزور پاراتولون سولفونیک اسید و ۶۰ میلی لیتر حلال تولون اضافه شد. مخلوط واکنش تحت هم زدن شدید رفلکس شد. این کار تا زمانی ادامه یافت که هیچ‌گونه آژئوتروپ تولون - آب- الکل در دین استارک^۱ تشکیل نشود و تنها تولون به عنوان فاز همگن در حال گردش در رفلکس و دین استارک باقی ماند. در طی فرآیند رفلکس، مخلوط اولیه بی‌رنگ تبدیل به مخلوط زردرنگ می‌شود. واکنش رفلکس پس از ۴۸ ساعت کامل گشته و سپس مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد. پس از سرد شدن مخلوط و دستیابی به محصول نهایی، حلال باقی‌مانده توسط دستگاه روتاری و پمپ خلأ از محیط واکنش خارج شد.

PBPA: ¹HNMR (300 MHz, DMSO-*d*₆ /δ)ppm: 1.38-1.68 (m, 2CH₂), 2.36 (m, 2CH₂C=O), 2.27 (s, CH₃-PTSA), 3.97 (s, CCH₂O), 4.06 (s, 2CH₂Br, CH₂OC=O).

۳-۲- سنتز پلی (۲،۲- بیس آزیدومتیل) -۳،۱- پروپیلن آدیپات

در یک فلاسک سه دهانه مجهز به میرد و ترمومتر، به پلی‌استر تهیه شده در مرحله قبل (PBPA) مقدار ۱/۸۷ گرم سدیم آزید و ۲۰ میلی لیتر دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) به عنوان حلال اضافه شد. مخلوط واکنش تا دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت حرارت داده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد. به مخلوط واکنش ۳۰ میلی لیتر آب و ۱۰ میلی لیتر آب نمک اشباع اضافه شد. سپس مخلوط پنج مرتبه و هر مرتبه با ۱۰ میلی لیتر اتیل استات استخراج شد. سپس فاز آلی با سدیم سولفات بدون آب خشک شد. در آخر حلال باقی‌مانده در فاز آلی (اتیل استات) به وسیله دستگاه روتاری خارج شد. محصول نهایی با راندامان ۸۸/۱۹ درصد به دست آمد.

PAPA: ¹HNMR (300 MHz, DMSO-*d*₆ /δ)ppm: 1.40-1.68 (m, 2CH₂), 2.33 (m, 2CH₂C=O), 3.89 (s, CCH₂O), 3.95 (s, 2CH₂N₃, CH₂OC=O).

۴-۲- اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل پلی (۲،۲- بیس آزیدومتیل) -۳،۱- پروپیلن آدیپات [۲۶].

عدد هیدروکسیل کمیتهی است که برای تعیین میزان گروه‌های هیدروکسیل در یک ماده شیمیایی به کار می‌رود. مقدار عددی این کمیته، از طریق تیتراسیون با پتاسیم هیدروکسید تعیین می‌شود و بر حسب میلی‌گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه بیان می‌شود. دو عدد ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری، یکی حاوی ۲ گرم از نمونه پلی (۲،۲- بیس (برومتیل) -۳،۱- پروپان دی‌ال آدیپات و ۵ میلی لیتر تتراهیدروفوران و ارلن دیگر که به عنوان

شاهد به کار می‌رود حاوی فقط ۵ میلی لیتر تتراهیدروفوران است. ۵ میلی لیتر واکنشگر استیلاسیون در هر دو ظرف ریخته شد. دو ارلن در شرایط رفلکس به مدت ۱ ساعت در حمام آب گرم قرار داده شد. پس از یک ساعت ارلن‌ها در دمای محیط قرار گرفتند و پس از خنک شدن، ۲ میلی لیتر آب مقطر به هر کدام اضافه گردید. سپس در هر ظرف ۱۰ میلی لیتر از واکنشگر هیدرولیز ریخته شد و سپس رفلکس به مدت یک ساعت ادامه یافت و پس از آنکه ارلن‌ها به دمای محیط رسیدند به هر کدام ۵ قطره شناساگر فنل فتالین اضافه شد و با محلول پتاسیم هیدروکسید تیترا شد. مقدار عدد هیدروکسیل نمونه‌های پلی برومو استر با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید.

$$(1) \quad \text{عدد هیدروکسیل (OH.NO)} : \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 56.1}{m}$$

در این رابطه، V_1 : حجم مصرفی پتاسیم هیدروکسید برای نمونه V_2 ؛ (ml): حجم مصرفی پتاسیم هیدروکسید برای شاهد (ml)؛ N : نرمالیه پتاسیم هیدروکسید (eq. ml^{-1}) و m : مقدار نمونه (g) است.

۵-۲- اندازه‌گیری عدد اسیدی پلی (۲،۲- بیس (برومتیل) -۳،۱- پروپیلن آدیپات) [۲۷].

عدد اسیدی کمیتهی است که برای تعیین میزان گروه‌های کربوکسیل در یک ماده شیمیایی به کار می‌رود و بر حسب میلی‌گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه بیان می‌شود. دو عدد ارلن مایر ۲۵۰ میلی-لیتری، یکی حاوی ۲ گرم از نمونه پلی (۲،۲- بیس (آزیدومتیل) -۳،۱- پروپیلن آدیپات و ۵ میلی لیتر تتراهیدروفوران و ارلن دیگر که به عنوان شاهد به کار می‌رود حاوی فقط ۵ میلی لیتر تتراهیدروفوران است. در هر کدام ۵ قطره شناساگر فنل فتالین ریخته و با محلول پتاسیم هیدروکسید تیترا شد. حجم مصرفی پتاسیم هیدروکسید یادداشت گردید و در معادله مربوطه قرار گرفت و مقدار عدد اسیدی محاسبه گردید. برای تعیین میزان پیشرفت واکنش، عدد اسیدی نمونه‌های پلیمری در فواصل زمانی معین اندازه‌گیری شد.

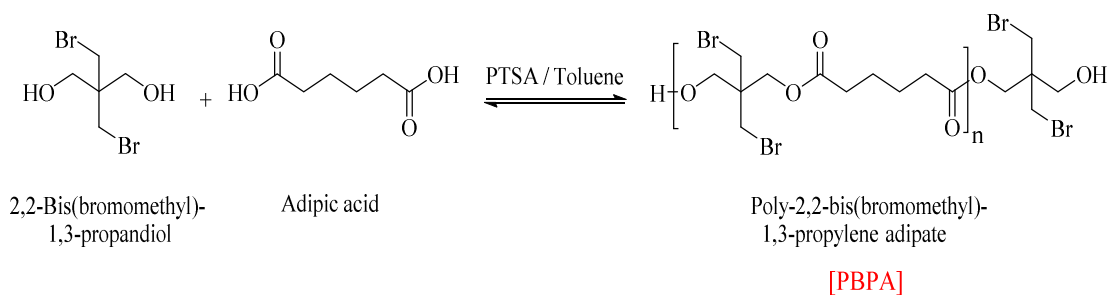
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی ترکیب پلی (۲،۲- بیس (برومتیل) -۳،۱- پروپیلن آدیپات) PBPA و پلی (۲،۲- بیس (آزیدومتیل) -۳،۱- پروپیلن آدیپات) PAPA

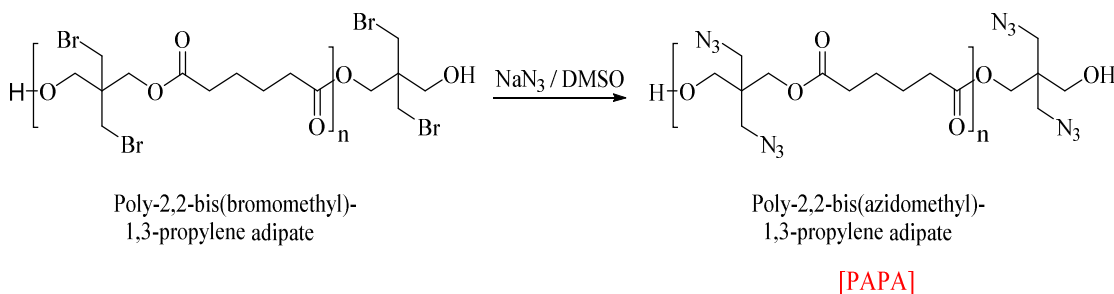
رژین PAPA از طریق واکنش پلیمریزاسیون تراکمی و در طی دو مرحله سنتز می‌شود. مرحله اول سنتز PBPA از طریق واکنش تراکمی استری شدن بین ۲،۲- بیس (برومتیل) -۳،۱- پروپان دی‌ال و آدیپیک اسید در حلال تولون صورت می‌گیرد. در این واکنش از پاراتولون سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور استفاده شده است (شکل ۱) و سپس مرحله دوم آزیداسیون گروه‌های جانبی برمو متیل پلیمر PBPA منتهی به تشکیل پلیمر نهایی PAPA می‌شود (شکل ۲).

طیف FTIR مربوط به PAPA سنتز شده در شکل (۳-ب) نشان داده شده است. ظاهر شدن نوار مربوط به ارتعاش کششی N_3 در ناحیه 2118 cm^{-1} و حذف پیک ارتعاش کششی پیوند C-Br، نشان‌دهنده پیشرفت واکنش آزداسیون PBPA است. سایر نوارهای برجسته این طیف مربوط به نوار کششی پیوند $C=O$ استری در ناحیه 1734 cm^{-1} ، نوار کششی C-O استری، دو نوار، یکی قوی‌تر و پهن‌تر از دیگری در ناحیه $1300 - 1050\text{ cm}^{-1}$ و نوار کششی گروه‌های هیدروکسیل در ناحیه $3400 - 3200\text{ cm}^{-1}$ است.

طیف FTIR مربوط به PBPA سنتز شده در شکل (۳-الف) نشان داده شده است. نوار موجود در ناحیه 3457 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند OH است. در سنتز PBPA نسبت دی‌ال به دی اسید ۲ به ۱ است ولی به طور کلی نوار OH، هرچند با شدتی کم، همیشه برای پلی‌استر پلی‌ال‌ها وجود دارد. نوار با شدت قوی در ناحیه 1734 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی کربونیل ($C=O$) است. در نواحی عدد موجی پایین، نواری با شدت قابل توجهی حدود 1140 cm^{-1} (در طیف 1137) وجود دارد که مرتبط به ارتعاش کششی پیوند C-O است. نوار در ناحیه $800 - 560\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-Br است.



شکل ۱- واکنش سنتز PBPA.

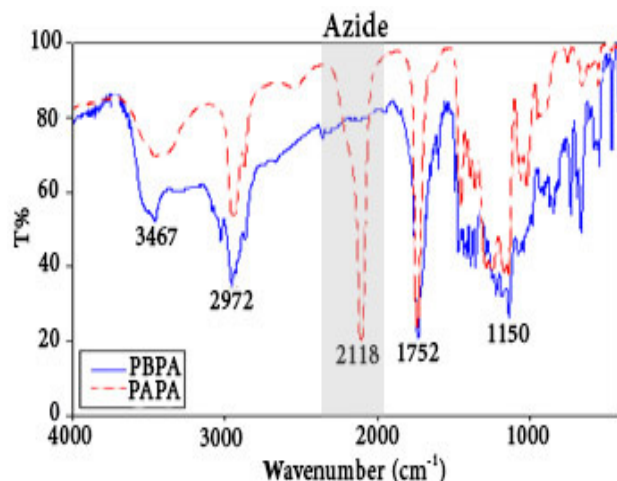


شکل ۲- واکنش سنتز PAPA.

نوع پروتون‌های واحد تکراری پلی‌استرهای PBPA و PAPA در شکل (۴) نشان داده شده است. همچنین طیف $^1\text{H-NMR}$ این دو پلی‌استر در شکل (۵) نشان داده شده است.

۳-۲- روند پیشرفت واکنش تولید محصول PBPA با کنترل تغییرات عدد اسیدی طی انجام واکنش

عدد اسیدی معمولاً برای کنترل و اطمینان از انجام فرآیند در طول سنتز رزین به کار می‌رود. با پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون تراکمی بین دی‌ال و دی اسید، میزان عدد اسیدی کاهش یافته که این امر بیانگر عدم وجود و یا کاهش گروه‌های کربوکسیل اسید در محصول نهایی و در نتیجه پیشرفت واکنش است. کامل شدن واکنش حصول به عدد اسیدی کمتر از 5 (mgKOH/g) است. جدول (۱) و همچنین شکل (۶) به خوبی نمایانگر کاهش عدد اسیدی در طول انجام واکنش است.

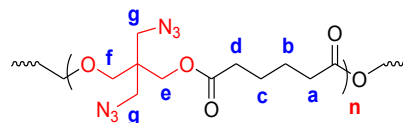


شکل ۳- طیف FTIR ترکیبات PBPA و PAPA

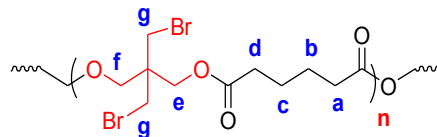
۲-۳- اندازه گیری جرم مولکولی پلیمر PAPA

اندازه گیری جرم مولکولی با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) انجام شد ولی با توجه به واکنش های جانبی و همچنین تشکیل پلیمرهای با گروه انتهایی ناهمگن (هیدروکسیل و کربوکسیل)، میانگین جرم مولکولی پلیمر تصحیح شد.

مشخصه های ساختاری پلیمر از جمله وزن مولکولی و پراکندگی توزیع وزن مولکولی و غیره با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) اندازه گیری شد (جدول ۲). به علت واکنش جانبی در سنتز پلی استر پلی ال ها، مقدار بسیار اندکی پلی استر حلقوی با جرم مولکولی کوچک در حین سنتز پلیمر تشکیل می شود. (شکل ۷a)، کروماتوگرام GPC پلی آزیدو استر سنتز شده را نشان می دهد.

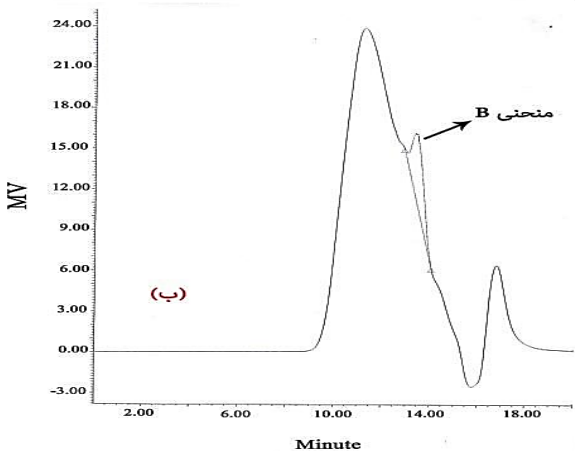
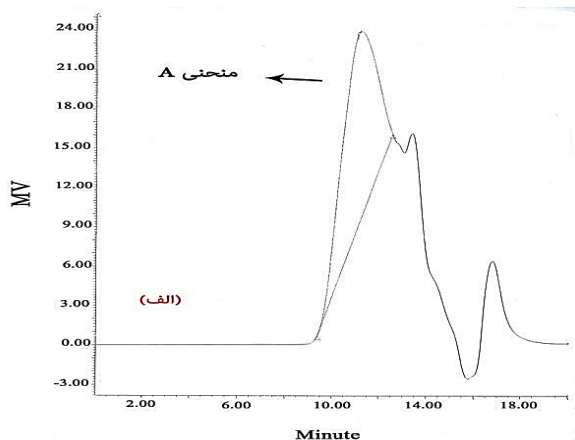


PAPA

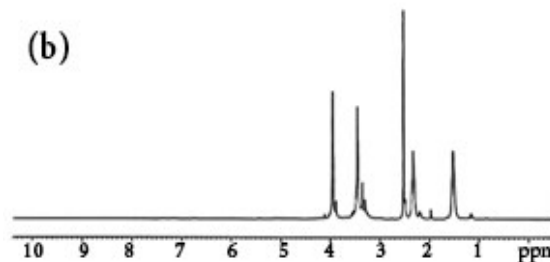
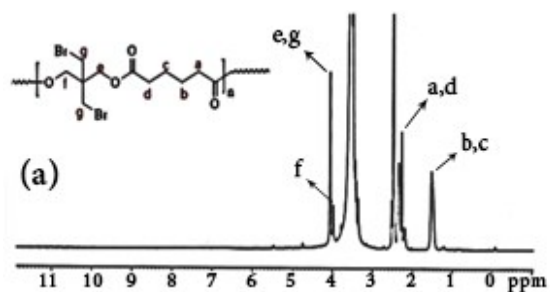


PBPA

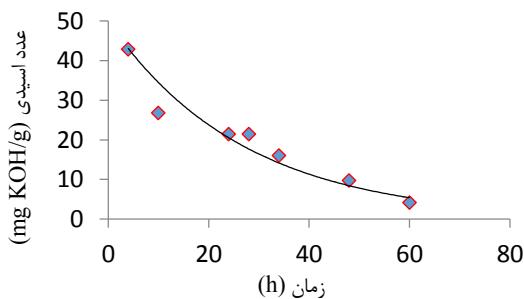
شکل ۴- نوع پروتون های واحد تکراری در پلی استر.



شکل ۷- کروماتوگرام GPC (الف) ترکیب PAPA (ب) محصول جانبی پلی استر حلقوی.



شکل ۵- طیف 1H-NMR ترکیبات (الف) PBPA (ب) PAPA در حلال DMSO-d6.



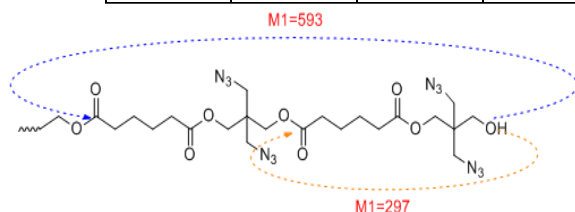
شکل ۶- نمودار میزان عدد اسیدی نمونه PAPA بر حسب زمان.

جدول ۱- عدد اسیدی اندازه گیری شده طی پیشرفت واکنش در ۶۰ ساعت.

زمان (h)	۴	۱۰	۲۴	۲۸	۳۴	۴۸	۶۰
عدد اسیدی نمونه (mgKOH/g)	۴۲/۸۸	۲۶/۸	۲۱/۴۴	۲۱/۴۴	۱۶/۰۸	۹/۷۲	۴/۲۱

جدول ۲- نتایج به دست آمده از طیف GPC ترکیب PAPA.

M _w /M _w	PDI	M _z	M _v	g/mol		جز
				M _w	M _n	
۱/۳۷	۱/۴۱	۹۸۹۷	۶۸۷۲	۷۲۲۸	۵۱۵۰	پلی آزیدواستر (PAPA)
۱/۰۳	۱/۰۳	۶۷۷	۶۴۸	۶۵۲	۶۲۷	محصول حلقوی



شکل ۹- تشکیل استرهای حلقوی با جرم مولکولی ۲۹۷ و ۵۹۳ در طی پلیمریزاسیون تراکمی بین ۲،۲ دی‌برمو-۳،۱- پروپان‌دی‌ال و آدیپیک‌اسید.

۳-۳- اندازه‌گیری وزن اکی والان پلی آزیدواستر

وزن اکی والان پلی استرپلی ال‌ها بر اساس اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل محاسبه می‌شود ولی چون در رابطه ۱، برای اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل، جرم نمونه توزین شده مجموع وزن پلیمر دی‌ال، پلیمر آزیدواستر با گروه انتهایی کربوکسیل و هیدروکسیل و محصول استر حلقوی است لذا در طی دو مرحله عدد هیدروکسیل اندازه‌گیری شده کل تصحیح شده و وزن اکی والان پلی آزیدواستر با گروه انتهایی هیدروکسیل، محاسبه و تصحیح می‌شود.

تصحیح عدد هیدروکسیل پلیمر PAPA- حذف جرم اولیگومر حلقوی از جرم رزین PAPA: با توجه به اینکه پلیمر خطی و اولیگومر حلقوی ساختار شیمیایی یکسانی دارند، لذا، پاسخگویی آشکارگر RI در GPC به دو ترکیب یکسان در نظر گرفت و با محاسبه سطح زیر منحنی‌های شکل (۶a) و (۶b) میزان درصد وجود این الیگومرهای حلقوی را در محصول نهایی تعیین کرد.

میزان درصد الیگومر حلقوی موجود در محصول

(۳)

$$= 100 \times \left[\frac{\text{سطح زیر منحنی (A+B)}}{\text{سطح زیر منحنی B}} \right]$$

$$= 10.1\% = \left[\frac{172176}{(172176 + 1439678)} \right]$$

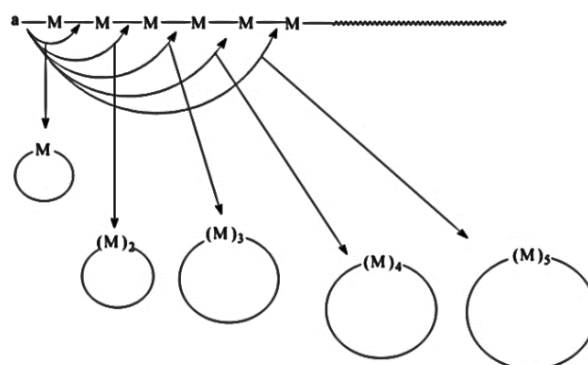
محصول جانبی حلقوی حدود ۱۰٪ وزن کلی پلیمر را تشکیل می‌دهد. با توجه به اینکه این محصول فاقد گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل است می‌توان عدد هیدروکسیل را از طریق کاهش وزن پلیمر بکار رفته در اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل محاسبه و تصحیح کرد و وزن اکی‌والان و همچنین تعداد واحد تکراری پلی آزیدواستر را محاسبه کرد.

در اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل کل از ۲ گرم پلیمر استفاده شد. حال با توجه به اینکه ۱۰٪ از وزن کلی پلیمر مربوط به محصول جانبی حلقوی است، محاسبه عدد هیدروکسیل به صورت زیر تصحیح می‌شود:

$$\text{OH.N.O} = \frac{(16 - 14.7) \times 0.94 \times 56.1}{2 - (2 \times 10\%)}$$

$$= 38.24 \text{ mg(KOH)/g}$$

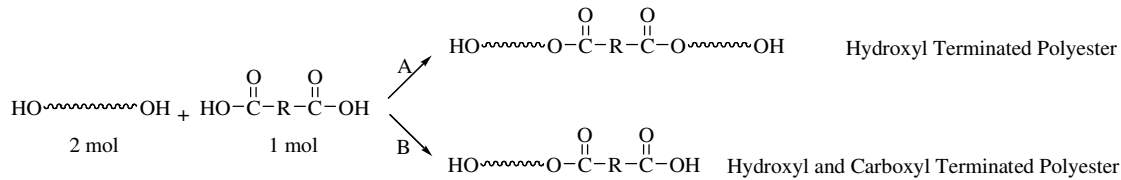
همان‌طور که مشاهده می‌شود در سمت راست پیک اصلی، یک پیک پدیدار می‌شود که مرتبط با الیگومرهای حلقوی با جرم مولکولی کوچک است. در حین واکنش پلیمریزاسیون تراکمی برای تهیه پلی‌استرپلی‌ال‌ها، واکنش جانبی ترانس استریفیکاسیون رخ می‌دهد که منتهی به تولید اولیگومرهای حلقوی استری می‌شود. این محصولات جانبی، از طریق واکنش درون مولکولی گروه‌های هیدروکسیل انتهایی زنجیر در حال رشد با گروه‌های استری میانی همان زنجیر و حذف اولیگومرهای حلقوی ایجاد می‌شوند. این واکنش، به نام "واکنش از پشت" معروف است [۲۸]. شکل (۸) نمایی شماتیک از تشکیل اولیگواسترهای حلقوی با اندازه‌های متفاوت را نشان می‌دهد [۲۹].



شکل ۸- نمایی شماتیک از تشکیل استرهای حلقوی در طی پلیمریزاسیون تراکمی.

طبق نتایجی که از بررسی کروماتوگرام GPC (شکل ۷b) ثبت شده است (جدول ۳)، برای پیکی که به صورت شانه و در سمت راست پیک اصلی کروماتوگرام ظاهر می‌شود مقدار شاخص پراکندگی جرم مولکولی PDI=۱/۰۳۹ است که این امر به معنای بسیار نزدیک بودن جرم مولکولی الیگومرهای حلقوی تشکیل شده به یکدیگر است. با توجه به نتایج جدول (۲)، میانگین عددی جرم مولکولی M_n این جز، ۶۲۷ گرم بر مول است. بنابراین با توجه به جرم مولکولی محصول، از بین امکان‌های متعددی که برای تشکیل اولیگومرهای حلقوی در این پلیمریزاسیون وجود دارد (شکل ۸)، تشکیل استرهای حلقوی M₂ و M₃ با جرم مولکولی ۲۹۷ و ۵۹۳ گرم بر مول نسبت به سایر اولیگومرها محتمل‌تر به نظر می‌رسد (شکل ۹).

هیدروکسیل انتهایی است ولی در پایان واکنش هنوز هم مقداری پلی آزیدو استر با گروه انتهایی هیدروکسیل و کربوکسیل وجود دارد. بنابراین امکان تشکیل دو محصول A (محصول اصلی) و B (محصول جانبی) وجود دارد (شکل ۱۰).



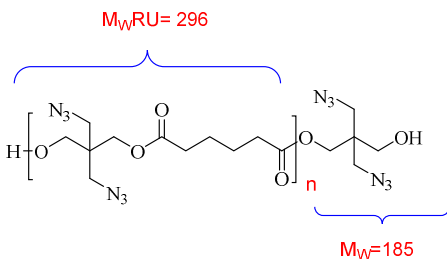
شکل ۱۰- محصول A و B حاصل از ترکیب ۲ مول دی‌ال با ۱ مول دی‌اسید.

مولکولی را با استفاده از معادله ۸ محاسبه کرد. در این معادله n برابر با تعداد گروه‌های عاملی است.

$$M_n = eq \times n \quad (۸)$$

$$M_n(PAPA) = 2977/7 \times 2 = 5955/4$$

مقدار M_n محاسبه شده به مقدار M_n گزارش شده از GPC (جدول ۳-۲) نزدیک بوده که این امر صحت محاسبات انجام شده برای تصحیح وزن مولکولی ترکیب PAPA را تایید می‌کند. با استفاده از جرم مولکولی پلیمر و جرم مولکولی واحد تکراری (Ru)، تعداد متوسط واحد تکراری و همچنین میزان نیتروژن پلی آزیدو استر محاسبه شد و در نتیجه تعداد واحد تکراری بین ۱۹ تا ۲۰ منظور گردید (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- تعیین جرم مولکولی واحد تکراری.

$$M_{w(Ru)} = 296 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$20-19 = 296 / (5955/4 - 185) = 19/5-20$$

$$28/37 = [(14 \times 6) / 296] \times 100 = \text{درصد نیتروژن در واحد تکراری}$$

جدول (۳)، صحت محاسبات انجام شده را نشان می‌دهد آنالیز عنصری اندازه گیری شده پلیمر پلی آزیدو استر تقریباً نزدیک به مقادیر تئوریک است.

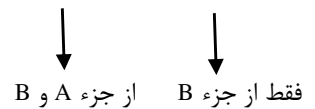
جدول ۳- نتایج آنالیز عنصری تئوریک و محاسباتی پلی (۲،۲-بیس(آزیدومتیل)-۳،۱-پروپیلن آدیپات).

تئوری			تجربی		
%C	%H	%N	%C	%H	%N
۴۵/۴۴	۵/۴	۲۸/۹۱	۴۳/۲۵	۵/۸۸	۲۶/۲۳

تصحیح عدد هیدروکسیل PAPA- حذف عدد هیدروکسیل مربوط به پلی استر با گروه انتهایی هیدروکسیل- کربوکسیل: با توجه به اینکه در سنتز PAPA مقدار دی‌ال دو برابر مقدار دی‌اسید استفاده شد، محصول عمده و اصلی واکنش پلی آزیدو استر با گروه

چون عدد هیدروکسیل کل محاسبه شده هم از محصول A و هم از محصول B حاصل می‌شود لذا در مرحله دوم از تصحیح عدد هیدروکسیل باید مقدار عدد هیدروکسیل پلی آزیدو استر با گروه انتهایی هیدروکسیل- کربوکسیل از محاسبات عدد هیدروکسیل حذف شود.

$$(۴) \text{ عدد اسیدی} - \text{عدد هیدروکسیل} = \text{عدد هیدروکسیل پلی آزیدو استر}$$



$$(۵) \text{ عدد اسید} - (\text{عدد هیدروکسیل "B" هیدروکسی اسید} - \text{عدد هیدروکسیل "A" دی ال}) = \text{عدد هیدروکسیل پلی آزیدو استر}$$

از آنجایی که در هیدروکسیل اسید (محصول B)، عدد هیدروکسیل برابر با عدد اسیدی است لذا وزن اکی‌والان هیدروکسیل گلیکول به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$(۶) \text{ [عدد اسیدی]} \times 2 = \text{عدد هیدروکسیل کل} = \text{عدد هیدروکسیل پلی آزیدو استر دی ال}$$

برای اندازه‌گیری میزان عدد هیدروکسیل پلی آزیدو استر دی ال باید عدد هیدروکسیل مربوط به محصول جانبی B از عدد هیدروکسیل محاسبه شده در بخش (۳-۳-۱) کسر شده و مقدار واقعی عدد هیدروکسیل مجدداً تصحیح شود.

$$\text{OH.NO} = 38/24 - 2(9/7) = 18/84 \text{ mg(KOH)/g}$$

حال می‌توان با استفاده از عدد هیدروکسیل اصلاح شده، وزن اکی‌والان پلیمر PAPA را با استفاده از معادله (۷) محاسبه کرد:

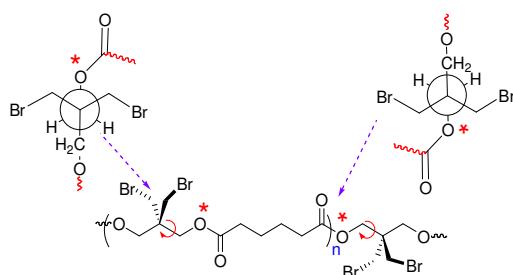
$$(۷) \text{ eq} = \frac{56100}{\text{OH.NO}}$$

$$\text{eq wt(PAPA)} = 56100 / 18/84 = 2977/7$$

۳-۴- محاسبه تعداد واحد تکراری در پلی آزیدو استر

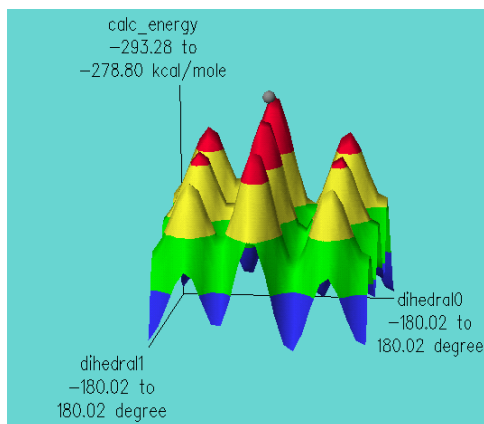
با توجه به اینکه محصول اصلی واکنش پلیمریزاسیون تراکمی، پلی آزیدو استر دو عاملی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل است، لذا می‌توان با اندازه‌گیری گروه‌های انتهایی هیدروکسیل، میانگین عددی جرم

در آزیداسیون پلی (۲،۲- بیس(برومومتیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات) به پلی(۲،۲- بیس(آزیدومتیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات)، گروه‌های آزید جایگزین اتم حجیم برم می‌شود. حجم گروه استخلافی در تغییر دمای انتقال شیشه ای موثر است و سهولت در حرکت میل لنگی تابعی از اندازه گروه استخلافی است. برای شبیه سازی حرکت میل لنگی در واحد تکراری، به علت مشابه بودن بخش آدیپیک اسید در واحد تکراری، محاسبات نیمه تجربی مربوط به آنالیز کنفورماسیونی برای بخشی از پلیمر، که در طی واکنش آزیداسیون تغییر می‌کند، انجام شده است. حرکت همزمان حول زاویه‌های دو وجهی O^*-CH_2- همان‌طور که شکل (۱۰) نشان می‌دهد این حرکت میل لنگی را میتوان از طریق آنالیز کنفورماسیونی حول پیوندهای کربن - کربن اجزا سازنده واحد تکراری پلیمر های پلی (۲،۲- بیس(برومومتیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات) و پلی(۲،۲- بیس(آزیدومتیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات) شبیه سازی کرد.



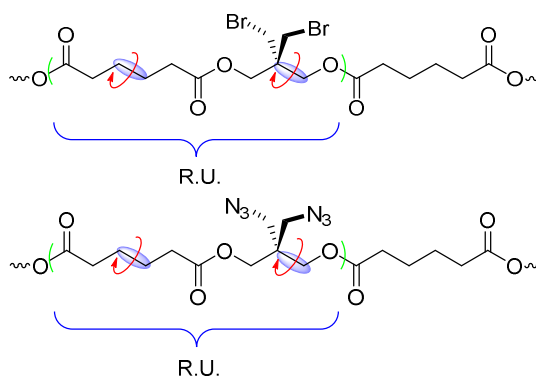
شکل ۱۳- کنفورماسیون گوج در قطعه $O^*-CH_2-C(CH_2Br)_2-CH_2OH$ در واحد تکراری آزیدو استر.

نتایج محاسبات گرید حول دو زاویه دو وجهی منتخب نشان می‌دهد که حرکت میل لنگی مستلزم عبور از حالت گذار با انرژی بالا است که در آن دو هر دو زاویه دو وجهی مقادیر ۴۵ درجه را اختیار کرده و کنفورماسیون کاملا به صورت پوشیده است (شکل ۱۴). در این زاویه دو وجهی، انرژی لازم برای چرخش در پلی آزیدواستر کمتر بوده (شکل ۱۵) و لذا دمای انتقال شیشه ای آن باید کمتر از پلی برمواستر باشد.



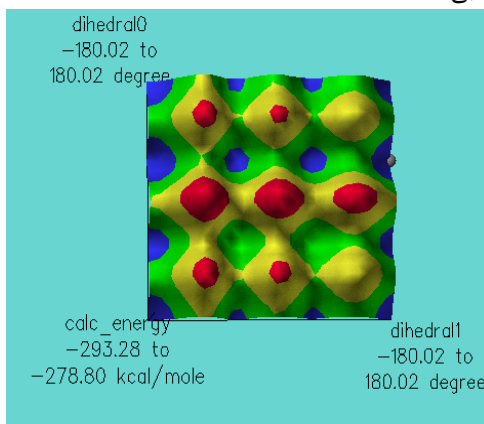
۳-۵- آنالیز کنفورماسیونی واحد تکراری PBPA و PAPA و همبستگی آن با دمای انتقال شیشه (Tg)

دمای انتقال شیشه‌ای در پلیمرهای آمورف و نیمه کریستالی، دمایی است که در آن پلیمر از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی تغییر می‌یابد و یا به عبارتی دمایی است که در آن انتقال شیشه ای انجام می‌شود. این تغییر حالت به علت حرکت قطعات بزرگ پلیمری رخ می‌دهد که ناشی از تغییر کنفورماسیون این قطعات در حرکت میل لنگی فرم است. همان‌طور که شکل (۱۰) نشان می‌دهد این حرکت میل لنگی را میتوان از طریق آنالیز کنفورماسیونی حول پیوندهای کربن - کربن اجزا سازنده واحد تکراری پلیمر های پلی (۲،۲- بیس(برومومتیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات) و پلی(۲،۲- بیس(آزیدومتیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات) شبیه سازی کرد.

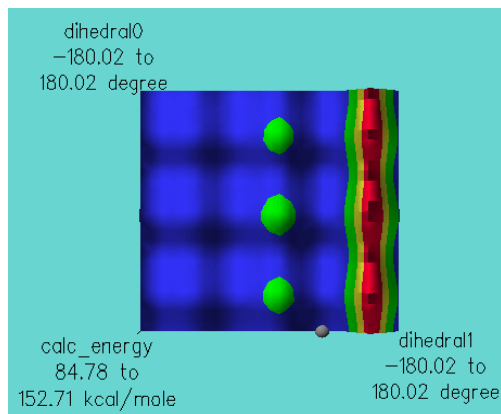
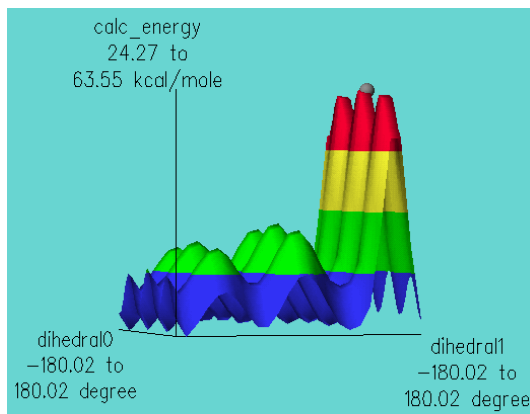


شکل ۱۲- چرخش میل لنگی پیوند های C-C در واحد تکراری پلیمر پلی(۲،۲- بیس(برومومتیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات) و پلی(۲،۲- بیس(آزیدومتیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات).

عوامل بسیار زیادی مانند جرم مولکولی، پیوند هیدروژنی، پیوند عرضی، انعطاف پذیری، حجم و قطبیت گروه‌های جانبی به زنجیر اصلی می‌توانند دمای انتقال شیشه ای پلیمر را تغییر دهند در واکنش‌های پسا پلیمریزاسیون دمای انتقال شیشه ای متأثر از اندازه و قطبیت گروه‌های جانبی است.



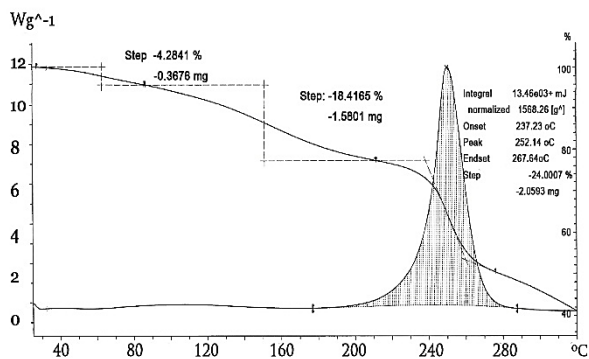
شکل ۱۴- نمودار انرژی پتانسیل پلی برمواستر حول زوایای دو وجهی $O^*-CH_2-C(CH_2Br)_2-CH_2OH$.



شکل ۱۵- نمودار انرژی پتانسیل انرژی پلی آزیدواستر حول زوایای دو وجهی $O^*-CH_2-C(CH_2N_3)_2-CH_2OH$.

۳-۶- بررسی تخریب حرارتی پلی آزیدواستر

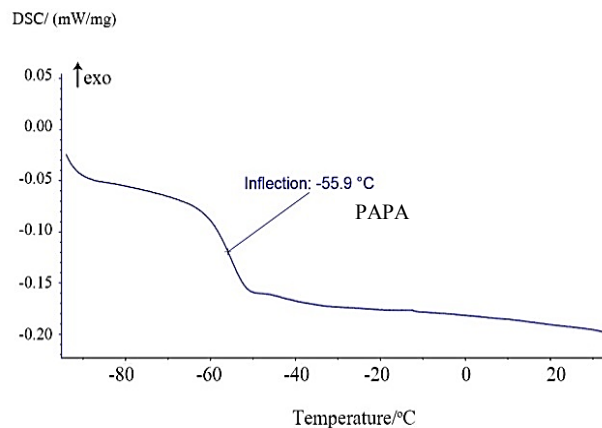
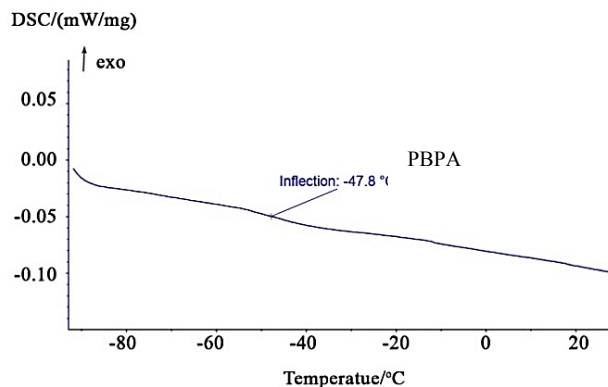
تجزیه حرارتی اجزا تشکیل دهنده بایندر یکی از فاکتورهای مهم در تعیین رفتار احتراقی پیشراندهای جامد مرکب است؛ لذا در این قسمت رفتار حرارتی بایندر PAPA با استفاده از گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) جهت مطالعه و بررسی رفتار تخریب حرارتی پلیمر PAPA استفاده شده است.



شکل ۱۷- گرمانگاشت DSC/TGA مربوط به PAPA.

شکل (۱۷) گرمانگاشت DSC/TGA تخریب حرارتی PAPA را نشان می‌دهد. اولین کاهش وزن (۴/۲۸٪) مربوط به حذف مواد فرار، آب و یا حلال است. دومین مرحله کاهش وزن که تقریباً ۴۲٪ (۲۴٪ + ۱۸/۴۱٪) است مربوط به تخریب اگزوترمیک گروه‌های آزیدو $R-CH_2-N_3$ به نایتروژن $R-CH_2-N_2$ و همچنین تخریب حرارتی پلی استر است. همچنین پیمایش دمایی DSC مربوط به PAPA یک پیک اگزوترمیک را در گستره دمایی ۲۰۰-۲۸۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. قله پیک در دمای $252/14^\circ C$ قرار دارد. این پیک به حذف نیتروژن از گروه‌های آزیدو نسبت داده می‌شود و در آخرین مرحله از تجزیه حرارتی، باقیمانده پلیمر زنجیر اصلی پلی استری در دمای بالاتر رخ می‌دهد از طریق مکانیزم‌های نشان داده شده در شکل (۱۸) به گازهای $CO_2, HCN, CH_4, CH_2O, H_2O, H_2$ تبدیل می‌شود.

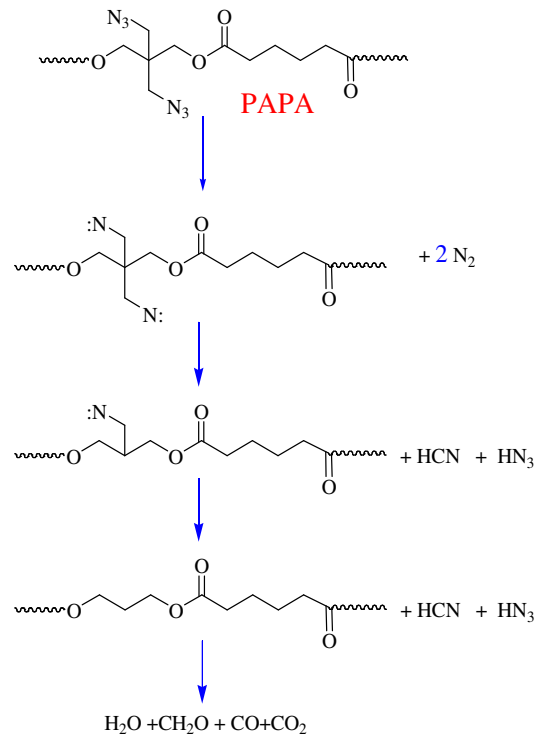
گرمانگاشت پلیمرهای پلی (۲،۲-بیس (برومومتیل)-۳،۱-پروپیلن آدیپات) و پلی (۲،۲-بیس (آزیدومتیل)-۳،۱-پروپیلن آدیپات) در شکل (۱۶) نشان می‌دهد که دمای انتقال شیشه ای پلیمر بعد از آزیداسیون به اندازه ۸ درجه سلسیوس کاهش یافته است که دلیل بر سهولت حرکت زنجیرهای پلیمری پلی آزیدواستر در دماهای پایین تر است و هماهنگی نتایج شبیه سازی را با نتایج تجربی DSC نشان می‌دهد.



شکل ۱۶- گرمانگاشت DSC در محدوده ۱۰۰- تا $25^\circ C$ برای اندازه گیری دمای انتقال شیشه ای نمونه‌های PBPA و PAPA.

مراجع

- [1] Hamilton, R. S.; Wardle, R. B.; Hinshaw, J. C. "Oxazoline Bonding Agents in Composite Propellants"; US Patent 5,366,572, 1994.
- [2] Mathew, S.; Manu, S.; Varghese, T. "Thermomechanical and Morphological Characteristics of Cross Linked GAP and GAP- HTPB Networks with Different Diisocyanates"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2008, 33, 146-152.
- [3] Macri, B. J. "Boron-Fuel-Rich Propellant Compositions"; US Patent 3,986,909, 1976.
- [4] Colclough, M. E.; Paul, N. C. "Nitrated Hydroxy Terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties"; J. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1996, 623, 97-103.
- [5] Pant, C. S.; Santosh, Mada S. S. N. M.; Banerjee, S.; Khanna, P. K. "Single Step Synthesis of Nitro-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2013, 38, 748-753.
- [6] Stewart, M.; Arber, A.; Bragg, G.; Colclough, E.; Desai, H.; Millar, R.; Paul, N.; Salter, D. "Novel Energetic Monomers and Polymers Prepared Using N_2O_5 Chemistry"; Proc. 21st Int. Ann. Conf. ICT, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany, 1990, Paper 3/1 - 3/11.
- [7] Vandenburg, E. J. "Polymer Containing Azidomethyl Side Chains"; US Patent 3,645,917, 1972.
- [8] Wagner, R. I.; Wilson, E. R.; Grant, L. R.; Flanagan, J. E. "GAP Polymer Binder for Propellants and Its Preparation"; US Patent 4,937,361, 1981.
- [9] Mohan, Y. M.; Mani, Y.; Raju, K. M. "Synthesis of Azido Polymers as Potential Energetic Propellant Binders"; Des. Monomers Polym. 2006, 9, 201-236.
- [10] Frankel, M. B.; Grant, L. R.; Flanagan, J. E. "Historical Development of Glycidyl Azide Polymer"; J. Propul. Power. 1992, 3, 560-563.
- [11] Desai, H. J.; Cunliffe, A. V.; Lewis, T.; Millar, R. W.; Paul, N. C.; Stewart, M. J. "Synthesis of Narrow Molecular Weight α,ω -Hydroxy Telechelic Poly(glycidyl nitrate) and Estimation of Theoretical Heat of Explosion"; Polymer. 1996, 37, 3471-3476.
- [12] Ang, H. G.; Pisharath, S. "Energetic Polymer, Binders and Plasticizers for Enhancing Performance"; Wiley-VCH Verlag, 2012.
- [13] Colclough, M. E.; Desai, H.; Golding, P.; Millar, R. W.; Paul, N. C.; Stewart, M. J. "Energetic Polymers as Binders in Composite Propellants and Explosives"; Polym. Adv. Tech. 1994, 5, 554 - 560.
- [14] Barbieri, U.; Polacco, G.; Paesano, E.; Massimi, R. "Low Risk Synthesis of Energetic Poly (AMMO) from Tosylated Precursors"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2006, 31, 369-374.
- [15] Lui, Y. L.; Hsiue, G. H.; Chiu, Y. S. "Preparation and Properties of BAMO/THF Copolymers"; Proc. 24th Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 1993, pp. 10/1 - 10/7.
- [16] Guo, K.; Luo, Y.; Li, X.; Huang, L. "Synthesis of Poly(3,3-Bis-Azidomethyl Oxetane) via Direct Azidation of Poly(3,3-Bis-Bromo Oxetane)"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2010, 35, 423-424.
- [17] Keicher, T. "Synthesis and Characterization of Azidopolyesters Containing Hydroxyl End Groups"; Ph.D. Thesis, Fraunhofer Institute of Chemical Technology, Erlangen, 1993.
- [18] Ionescu, M. "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes"; Rapra Publishing, 2005.



شکل ۱۸- مکانیزم و محصول حاصل از تجزیه حرارتی برای پلیمرهای پلی آزیدو استر حاوی گروه‌های آزیدو متیل [۳۰-۳۱].

۴- نتیجه گیری

پلی(۲،۲-بیس آزیدو متیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات (PAPA) یک پلی آزیدو استر خطی با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی است. وزن مولکولی و خواص فیزیکی آن با تنظیم نسبت اولیه بین دی اسید و دی‌ال کنترل می‌شود. این ترکیب با وجود افزایش محتوای انرژزی، پایداری شیمیایی خوبی را از خود نشان می‌دهد و بر اساس خواص اندازه‌گیری شده، این ترکیب برای بایندهای انرژزی در سیستم‌های پرنرژزی مناسب باشد. در این تحقیق ابتدا پلیمر پلی(۲،۲-بیس برمومتیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات (PBPA) از طریق واکنش تراکمی مستقیم ۲،۲-دی‌برمو-۳،۱- پروپان دی‌ال و آدیپیک اسید سنتز شد و سپس آزیداسیون این پلیمر در حضور سدیم آزید، به منظور دستیابی به ترکیب PAPA صورت گرفت. به وسیله طیف‌سنجی FT-IR و 1H NMR ساختار ترکیبات سنتز شده، تایید شد. خصوصیات از قبیل دمای انتقال شیشه، جرم مولکولی و پایداری حرارتی ترکیب PAPA به ترتیب به وسیله آنالیزهای DSC، GPC و DSC-TGA تعیین شد. پلی(۲،۲-بیس آزیدو متیل)-۳،۱- پروپیلن آدیپات می‌تواند از طریق گروه‌های جانبی آزید با ترکیبات استیلنی پخت شده و پلیمرهای شبکه‌ای با خواص متنوعی را ایجاد کند و یا از طریق گروه‌های هیدروکسیل انتهایی با ترکیبات ایزوسیاناتی پخت شده و پلی‌یورتان‌ها را تولید کند.

- [26] ASTM D4274-16 "Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols".
- [27] ASTM D 4662-93 "Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials. Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols".
- [28] Burch, R. R.; Lustig, S. R., Spinu, M. "Synthesis of Cyclic Oligoesters and Their Rapid Polymerization to High Molecular Weight"; *Macromolecules* 2000, 33, 5053-506.
- [29] Garaleh, M. M. "Synthesis and Characterization of Cyclic Polymers and Biodegradable Networks"; Ph.D. Thesis, University of Hamburg, 2005.
- [30] Gaur, B.; Lochab, B.; Choudhary, V.; Varma, I. K. "Azido Polymers"; *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 2003, 43, 505.
- [31] Arisawa, H.; Brill, T. "Thermal Decomposition of Energetic Materials Combustion and Flame"; *Combust. Flame* 1998, 112, 533-544.
- [19] Edlund, U.; Albertsson, A. C. "Polyesters Based on Diacid Monomers"; *Macromolecules* 2005, 38, 5406-5410.
- [20] Oertel, G. "Polyurethane Handbook"; Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, 1985.
- [21] Sparrow, D.; Thorpe, D. "Telechelic Polymers, Synthesis and Applications"; 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, FL: 1989.
- [22] Szycher, M. "Szycher's Handbook of Polyurethanes"; 2nd Ed., CRC press, 2012.
- [23] Darensbourg, D. J.; Ganguly, P.; Billodeaux, D. "Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate Using Aluminum(III) and Tin(IV) Salen Chloride Catalysts"; *Adv. Drug Deliver. Rev.* 2003, 55, 585-609.
- [24] Keicher, T.; Wasmann, F. W. "Polymers with High-Energy Substituents: Polyesters Containing Azidomethyl Groups"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 1992, 17, 182-184.
- [25] Vonderhagen, A. "Enzymatic Esterification"; US Patent 6,479,618, 2002.