

سنتز، بهینه‌سازی و بررسی ویژگی‌های کوپلیمر سه دسته‌ای پلی‌پروپیلن گلیکول - پلی‌گلیسیدیل آزید - پلی‌پروپیلن گلیکول

فهیمة فرقچیان، یداله بیات^{*}، فاطمه ابریشمی

مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

چکیده: با توجه به نقش مهم بایندر پیش‌رانده‌های مرکب امروزه مطالعه‌های زیادی در راستای بهبود ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی آن‌ها انجام شده است. گلیسیدیل آزید پلیمر به عنوان یک بایندر پرانرژی در پیش‌رانده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. هدف این پژوهش بهبود ویژگی‌های گرمایی و دمای انتقال شیشه‌ای این بایندر پرانرژی به وسیله کوپلیمره کردن آن است. برای این منظور، کوپلیمر پرانرژی جدید پلی‌پروپیلن گلیکول-پلی‌گلیسیدیل آزید-پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG-GAP-PPG) سنتز شد. در راستای این سنتز نخست پلی‌گلیسیدیل آزید (GAP) با جرم مولکولی ($M_n = 1006 \text{ g/mol}$) با استفاده از پلی‌ایپوکسی کلوئیدرین سنتز شد. سپس از گلیسیدیل آزید سنتز شده به عنوان آغازگر استفاده شد و کوپلیمر سه دسته‌ای با استفاده از پلیمریزاسیون حلقه‌گشای کاتیونی پروپیلن اکسید، در حضور بورتری فلئوئورید اترات ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) به عنوان کاتالیست سنتز شد. کوپلیمر سه دسته‌ای با استفاده از دستگاه فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ($^1\text{H NMR}$) شناسایی شد. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) کوپلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG با استفاده از روش کالریتری اسکن دیفرانسیل (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه DSC نشان داد که دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر ($T_g = -63$) پایین‌تر از گلیسیدیل آزید با وزن مولکولی کم ($T_g = -53^\circ\text{C}$) است. پایداری گرمایی GAP و کوپلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG با استفاده از آنالیز گرما وزن سنجی تفاضلی (DTG) بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد ترکیب کوپلیمر سه دسته‌ای سنتز شده دارای پایداری گرمایی بیش‌تری نسبت به GAP می‌باشد. به منظور بهینه‌سازی شرایط سنتز کوپلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG تاثیر دو متغیر دما و کاتالیست بر روی جرم مولکولی و بازده کوپلیمریزاسیون بررسی شد. بالاترین بازده (۸۶ درصد) برای سنتز پلیمر در دمای $10-15^\circ\text{C}$ همچنین ۱ درصد وزنی کاتالیست است.

واژگان کلیدی: کوپلیمر سه دسته‌ای، بایندر، پلی‌گلیسیدیل آزید، پلی‌پروپیلن گلیکول.

KEYWORDS: Triblock copolymer, Binder, Glycidyl azide polymer, Polypropylene glycol.

مقدمه

مانند پلی بوتادین با گروه هیدروکسیل انتهایی (HTPB)، بوتادین با گروه‌های انتهایی کربوکسیلی (CTPB)، پلی‌یورتان (PU)،

پیش‌رانده جامد از سه جزء اصلی تشکیل شده است. یک پلیمر آلی که هم بایندر است و هم نقش تولیدکننده گاز را بازی می‌کند

*Email: Y_bayat@mut.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

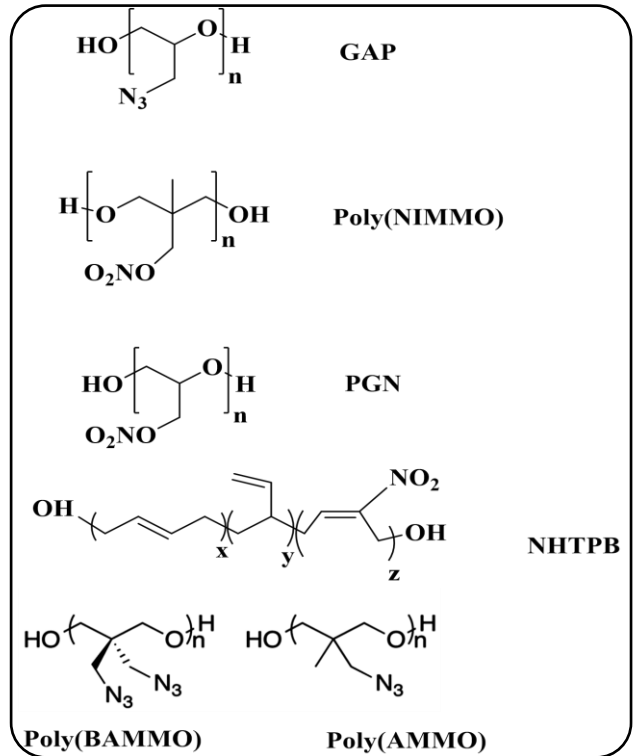
اخیر پلیمر بایندهای پرانرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند و در پیشراندهای موشک‌های پیشرفته از آن‌ها استفاده می‌شود. الاستومرهای پلیمری، گزینه مناسبی برای بایندها هستند، و از میان آن‌ها تنها الاستومرهای چقرمه‌تر هستند که قابلیت استفاده دارند به طور کلی بایندها از نظر محتوای انرژی یا ویژگی‌های مکانیکی به دو دسته: پلیمرهای خنثی و انرژی‌زا طبقه‌بندی می‌شوند. بایندهای پرانرژی مانند: آزید (N_3)، نیترو ($-NO_2$)، نیتراتو ($-ONO_2$) و فلورو دی نیترو ($-CF(NO_2)_2$) باشد [۵-۱].

از بایندهای پرانرژی می‌توان به پلی‌گلیسیدیل نیترات (PGN)، پلی‌گلیسیدیل آزید (GAP)، پلی‌اکستان‌ها نظیر پلی (۳-آزیدو متیل-۳-متیل اکستان poly(AMMO)، پلی (۳-و ۳-بیس (آزیدومتیل) اکستان poly(BAMO)، پلی (۳-نیتراتو متیل-۳-متیل اکستان) poly(NIMMO) و پلی بوتادیول با گروه هیدروکسیل انتهایی نیترو شده (NHTPB) اشاره کرد [۵-۱۰]. ساختار شیمیایی این ترکیب‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

یکی از مشکل‌های بایندهای متداول خنثی بودن آن‌هاست که این امر موجب کاهش عملکرد پیشرانده می‌شود. برای حل مشکل بالا و بهبود عملکرد پیشرانده‌های مرکب در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی بر روی پلیمرهای پرانرژی برای جایگزین کردن آن‌ها به جای نمونه‌های متداول صورت گرفته است. در نتیجه استفاده از بایندهای پرانرژی به دلیل ساختار قطبی و سازگاری آن‌ها با نرم‌کننده‌های پرانرژی قطبی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از میان این پلیمرها AMMO، BAMO، NIMMO، PGN، GAP، بیش‌تر از بقیه مطرح می‌باشند. این پلیمرها افزون بر این که پرانرژی هستند دارای دانسیته بیش‌تری نسبت به نمونه‌های متداول می‌باشند [۱۰-۱۶].

پلی‌گلیسیدیل‌آزید نسبت به دیگر پلیمرهای معمول مصرفی در پیشراندها آنتالپی انفجار ۲۵۰۰ کیلوژول بر مول و چگالی ۱/۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب دارد. پلی‌گلیسیدیل‌آزید انتخاب خیلی بهتری نسبت به دیگر بایندها برای استفاده در سامانه بایندهای پرانرژی است. ولی انرژی تنها عامل تعیین‌کننده برای انتخاب یک باینده نیست، بلکه موارد ایمنی یک عامل مهم است و پلی‌گلیسیدیل‌آزید به همین دلیل توصیه شده است که ویژگی‌های آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

از مشکل‌های GAP می‌توان به دمای شیشه‌ای بالا، ویژگی‌های مکانیکی ضعیف و جامدپذیری کم آن اشاره کرد. در دمای پایین، GAP همانند یک ترکیب صلب، سخت و شکننده بوده و گروه‌های N_3 انعطاف‌پذیری زنجیر پلیمر را محدود می‌نمایند. روش‌های بسیاری



شکل ۱ - ساختار شیمیایی ترکیب‌های NHTPB، GAP، PGN، Poly(AMMO)، Poly(NIMMO)، Poly(BAMMO)

پلی‌وینیل کلرید، پلی‌سولفید، جزء دوم اکسیدکننده جامد غنی از اکسیژن که می‌تواند آمونیوم پرکلرات، آمونیوم نیترات، پتاسیم پرکلرات RDX یا HMX باشد. جزء سوم سوخت فلزی قابل سوختن که منبع انرژی گرمایی اولیه است مانند آلومینیوم، منیزیم، برلیوم و بور. افزون بر این سه جزء، اجزای دیگری مانند عامل‌های پخت مانند تولوئن دای ایزوسیانات، اصلاح‌کننده سرعت سوزش مانند آهن اکسید، کاتالیزگر پخت و نرم‌کننده مانند دی‌اکتیل آدیپات، دی‌اکتیل فتالات و عامل‌های پیوندی نیز در پیشرانده‌های جامد وجود دارند.

بایندهای محیطی است که در آن اجزای پیشرانده به طور یکنواختی توزیع شده‌اند. بایندهای افزون بر نگاه داشتن اجزا در کنار هم، بخشی از سوخت پیشرانده نیز است. انتخاب بایندها به دلیل اهمیت ویژگی‌های مکانیکی و قابلیت سازگاری با دیگر اجزا اهمیت ویژه‌ای دارد. با وجود این که میزان آن به ندرت از ۱۵ درصد در ترکیب‌های پرانرژی تجاوز می‌کند، این بایندها است که رده و نوع پیشرانده را تعیین می‌کند. بایندها برای ویژگی‌های مکانیکی کل پیشرانده، جزئی به شدت تعیین‌کننده است. عملکرد پیشرانده‌های جامد به طور کلی به وسیله میزان بارگذاری جامدات در بایندها تعیین می‌شود و ویژگی‌های مکانیکی پیشرانده متاثر از پلیمر به کار رفته در بایندها است. در دو دهه

جدول ۱ - ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی بایندر GAP

ردیف	ویژگی‌ها	مقدار
۱	وزن مولکولی متوسط عددی (Mn)	۵۰۰-۵۰۰۰
۲	انرژی تشکیل (Kcal/kg)	+۳۴۰
۳	موازنه اکسیژن (%)	-۱۲۱
۴	مقدار نیتروژن (%)	۴۲
۵	گرمای احتراق (kJ/kg)	۳۴۲۹
۶	حجم نرمال گازها (l/kg)	۹۴۶
۷	دمای شیشه‌ای شدن	-۵۳
۸	گرانروی (Cp)	۴۲۸۰

جدول ۲ - ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی بایندر PPG

ردیف	ویژگی‌های پلی پروپیلن گلیکول	مقدار
۱	دانسیته (g/cm ³)	۱/۰۱
۲	دمای شیشه‌ای شدن (°C)	-۷۰
۳	عدد هیدروکسیل (mg KOH/g)	۵۴/۷-۵۷/۵
۴	دمای تخریب (°C)	۲۰۳
۵	ازیاد طول در شکست (%)	۱۳۹-۱۰۰۰
۶	مقاومت کششی (MPa)	۴/۸-۱۷/۸
۷	ویسکوزیته (cps)	۳۳۵-۳۷۰

هدف این پژوهش بهینه‌سازی شرایط سنتز کاپلیمر سه دسته‌ای پلی پروپیلن گلیکول - پلی گلیسیدیل آزید - پلی پروپیلن گلیکول است. برای این منظور کاپلیمر کردن پلی گلیسیدیل آزید با پلی پروپیلن اکساید به عنوان یک مونومر فعال انجام شد. در این پژوهش با بهره‌گیری از ویژگی‌های مطلوب هر دو نوع بایندر خنثی و پرانرژی سنتز ترکیب کاپلیمر سه دسته‌ای پلی پروپیلن گلیکول - پلی گلیسیدیل آزید - پلی پروپیلن گلیکول انجام شد. این راهکار باعث افزایش انرژی پیش‌رانه و بهبود ویژگی‌های مکانیکی و پایداری گرمایی GAP آن خواهد شد. هدف دیگر در سنتز کاپلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG ارایه روشی ساده، تحت دما و فشار محیط، برای پلیمریزاسیون PPG می‌باشد. افزایش میزان اکسیژن بالانس GAP به وسیله کاپلیمریزه کردن با PPG، دیگر هدف این پژوهش است. در نتیجه کاپلیمر سه دسته‌ای سنتز شده به وسیله آنالیزهای ¹HNMR، GPC، DTG و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. محاسبه تعداد واحدهای تکراری پلیمر در این پژوهش انجام شد.

با توجه به این که دما و مقدار کاتالیست دو فاکتور اساسی در تعیین جرم مولکولی و راندمان پلیمر تهیه شده می‌باشد، در نتیجه در این پژوهش بهینه‌سازی شرایط دمایی و میزان کاتالیست انجام شد و شرایط دمایی و مقدار کاتالیست برای به دست آوردن بالاترین راندمان و جرم مولکولی مطلوب مورد بررسی قرار گرفت. گراف‌های مربوط با دما/جرم مولکولی، دما/راندمان، کاتالیست/راندمان و کاتالیست/جرم مولکولی رسم شد و نقطه‌های بهینه دما، و میزان کاتالیست روی گراف‌ها مشخص شد.

با توجه به این که یکی از اجزای کلیدی در پیش‌رانه جامد مرکب، بایندر می‌باشد، در نتیجه از هدف‌های دیگر این پژوهش که در آینده انجام خواهد شد استفاده از کاپلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG به‌عنوان بایندر انرژی‌تیک در تهیه سوخت جامد موشک می‌باشد.

برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی این نوع پلیمر بیان شده است. از جمله این روش‌ها کاپلیمره کردن، افزودن عامل پخت مناسب، افزودن اتصال‌دهنده عرضی، افزودن کاتالیست پخت مناسب، آلیاژ نمودن آن، افزودن نرم‌کننده با نسبت‌های گوناگون، استفاده از پیش‌پلیمر با وزن مولکولی بالاتر، افزودن عامل پیوندی و پیش پوشش‌دار کردن ذره‌های اکسیدکننده را نام برد [۱۷-۲۴].

از جمله کاپلیمرهای بایندرهای سنتزی پایه گلیسیدیل آزید می‌توان به PCL/GAP، GAP/BAMO، GAP/HTPB و GAP/PTHF اشاره کرد. یکی از مشکل‌های سنتز کاپلیمرهای بالا شرایط دمایی بالای آن‌ها به خاطر فعالیت کم مونومرهای THF و کاپرولاکتون است [۲۵-۳۳]. برای نمونه سنتز ترکیب GAP/HTPB در سال ۱۹۹۶ میلادی توسط پژوهشگران هندی گزارش شده است. در سنتز این پلیمر HTPB به عنوان ماکروآغازگر عمل کرده و پلیمریزاسیون اپی کلروهیدرین را شروع می‌کند. در این پژوهش دمای سنتز کاپلیمر ۱۰۵ درجه سلسیوس گزارش شده است. بالا بودن دمای سنتز، فرایند پذیری این ترکیب را دچار مشکل خواهد نمود. برای نمونه دمای مطلوب برای فرایند پخت الاستومرهای پلی یورتانی ۶۰-۷۰ درجه سلسیوس می‌باشد. در نتیجه دمای بالای سنتز در فرایند تهیه الاستومر و کاربرد در سوخت مشکل ایجاد خواهد نمود.

پلی پروپیلن گلیکول (PPG) دارای یک بخش انعطاف‌پذیر اتری با ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی قابل قبول است. دمای انتقال شیشه PPG (Tg) (-۷۰) پایین‌تر از GAP (-۴۵) است. ویژگی‌های PPG در جدول ۲ نشان داده شده است [۳۴،۳۵]. دلیل انتخاب PPG برای کاپلیمریزاسیون با GAP این بود که در مقایسه با سایر کاپلیمرهای گزارش شده مانند Poly(AMMO) و PCL که دارای دمای انتقال شیشه‌ای به ترتیب ۶۰- و ۳۰- می‌باشند، دارای دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تری (-۷۰) است. در نتیجه کاپلیمریزاسیون آن با GAP موجب کاهش بیش‌تر در دمای انتقال شیشه‌ای GAP خواهد شد.

بخش تجربی**مواد مورد استفاده**

دی متیل فرمامید (DMF)، بورتری فلئورید دی اتیل اترات ($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$)، آزید سدیم (NaN_3) و اپی کلروهیدری ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$) از سیگما-آلدريج خریداری شد. پروپیلن اکسید (PO)، ۱-بوتان دی ال (BDO)، دی کلرومتان و سولفات سدیم بی-آب از Merck خریداری شد. طیف فروسح تبدیل فوریه (FT-IR) توسط Bruker Equinox 55 اندازه گیری شد. از DSC مدل DSC NETZSCH 200F3 در جو N_2 برای تعیین دمای انتقال شیشه (Tg) استفاده شد.

سدیم آزید واکنش نداده توسط کاغذ صافی جدا شد. مخلوط واکنش با دی کلرومتان (۵۰ میلی لیتر) رقیق شد و با آب شستشو داده شد (50×4 میلی لیتر). لایه آلی دارای GAP و دی کلرومتان به وسیله سدیم سولفات بی آب خشک شد و دی کلرومتان در خلاء حذف شد. در پایان ۲۵ گرم GAP (بازده ۸۳٪) به دست آمد [۲۷، ۲۸].
FT-IR: $3400, 2880, 2100, 1100 \text{ cm}^{-1}$, GPC: $M_w = 1646 \text{ g/mol}$, $M_n = 1127 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1/46$ $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta \quad 1/62, 3/35, 3/58 - 3/98$

سنتز کوپلیمر سه دسته‌ای پلی پروپیلن گلیکول - پلی گلیسیدیل آزید - پلی پروپیلن گلیکول

در یک بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به کندانسور، قیف افزایشنده و دماسنج، ۲۰ گرم GAP (۱۹/۸۸ میلی مول) و ۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان خشک ریخته شد. سپس ۱ درصد وزنی بورتری فلئورید دی اتیل اترات ($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$) (۱۳ میلی مول) در دمای ۵ تا ۵ درجه سلسیوس قطره قطره افزوده شد. پس از آن، ۲۸/۶ میلی لیتر پروپیلن اکسید (۴۰۹ میلی مول) در طی ۶ ساعت به محتویات بالن افزوده شد. مخلوط واکنش ۲۴ ساعت در دمای اتاق در جو نیتروژن همزده شد. پس از یک شبانه روز با افزودن ۱۰ میلی لیتر آب مقطر واکنش پایان یافت. سپس لایه آلی با آب (۵۰ میلی لیتر) شسته شد و با سولفات سدیم خشک شد، و ۲۳ گرم PPG-GAP-PPG (راندمان ۸۶٪) به دست آمد.

FT-IR: $3416, 2927, 2874, 2103, 1281, 1107 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta \quad 1/28, 1/85, 3/30 - 3/98$; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta \quad 17, 52, 73, 78$; DSC: $T_g: -63^\circ\text{C}$.

روش تعیین عدد هیدروکسیل

نخست در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مجهز به مبرد، ۲۵ میلی لیتر از مخلوط استیک انیدریک و پیریدین با نسبت ۱ به ۳ افزوده شد. در ادامه ۱ گرم (مطابق با دستور کار ارایه شده در استاندارد ASTM D 4274-05) از پلیمر سنتز شده در مخلوط استیک انیدریک و پیریدین حل شد. به طور همزمان در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری دیگر بدون نمونه پلیمری ۲۵ میلی لیتر از مخلوط استیک انیدریک و پیریدین به عنوان شاهد افزوده شد. سپس بالن‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای 115°C در شرایط بازروانی قرار گرفتند. پس از آن محلول‌ها تا دمای محیط خنک شدند و به هر یک ۲۰ میلی لیتر پیریدین و چند قطره شناساگر فنل فتالین (محلول در پیریدین)

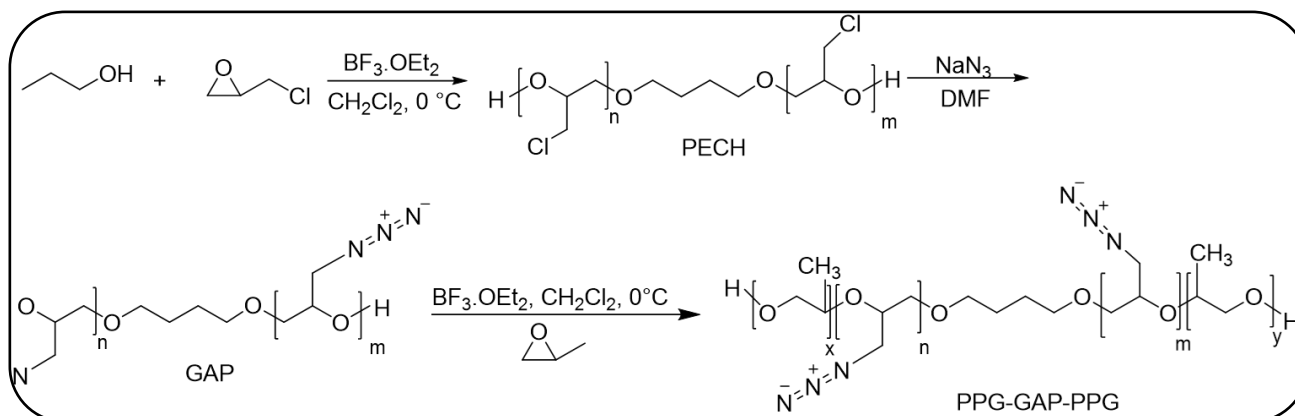
سنتز پلی اپی کلروهیدرین (PECH)

در یک بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به قیف افزایشنده، همزن مغناطیسی و دماسنج، مقدار ۴ گرم ($44/2$ میلی مول) ۱-بوتان دی ال (BDO) به عنوان آغازگر واکنش پلیمریزاسیون، ۷۵ میلی لیتر دی کلرومتان خشک شده و کاتالیست تری فلئورید بور دی اتیل اترات (۱ درصد وزنی) به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سپس، اپی کلروهیدرین (۳۷ گرم، ۳۸۶ میلی مول) به مدت ۵ ساعت در دمای صفر درجه سلسیوس در اتمسفر نیتروژن به صورت قطره‌های افزوده شد. مخلوط واکنش ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. پس از آن، آب مقطر (۲ میلی لیتر) برای خاتمه دادن به واکنش پلیمریزاسیون افزوده شد. این مخلوط با ۹۰ میلی لیتر دی کلرومتان استخراج شد و سپس با آب (۵۰ میلی لیتر) شسته شد تا به pH خنثی برسد. لایه آلی توسط سدیم سولفات بی آب خشک شد و دی کلرومتان تحت خلاء حذف شد. مایع چگال بی‌رنگ پلی اپی کلروهیدرین با راندمان ۸۹٪ به دست آمد [۲۷، ۲۸].

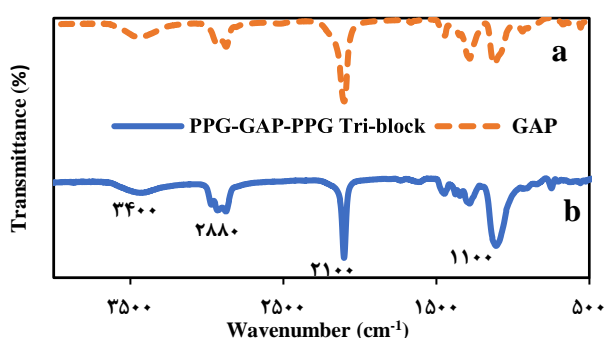
FT-IR: $2845, 3380, 1748 \text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta \quad 1/5, 3/4, 3/6, 3/8$
 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta \quad 44, 70, 80$ [۳۶].

سنتز پلی گلیسیدیل آزید با جرم مولکولی ۱۰۰۰

سنتز GAP در یک بالن دو دهانه ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به یک همزن مغناطیسی، کندانسور و دماسنج، با استفاده از پلی اپی کلروهیدرین (۳۰ گرم) و ۱۵۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید (DMF) انجام شد. محتویات بالن تا ۹۰ درجه سلسیوس گرم شده و سپس ۳۰ گرم سدیم آزید (۴۱۲ میلی مول) به آرامی افزوده شد. واکنش در ۴ ساعت در دمای ۹۰-۱۱۰ درجه سلسیوس در اتمسفر نیتروژن ادامه یافت. سپس محتویات بالن در دمای اتاق خنک شد و



شکل ۲ - شمای سنتز کopolymer سه دسته‌ای پلی پروپیلن گلیکول گلیسیدیل آزید پلیمر - پلی پروپیلن گلیکول (PPG-GAP-PPG)



شکل ۳ - مقایسه طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) (a) GAP، (b) کopolymer سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG

GAP و کopolymer پیکی در 2100 cm^{-1} را نشان می‌دهند، که مربوط به گروه آزید در واحد GAP است.

شکل ۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ کopolymer و PPG-GAP-PPG را نشان می‌دهد. برای GAP سیگنال حدود (e) $1/65 \text{ ppm}$ به پروتون‌های متیلن $1/4$ -بوتان دی ال مربوط می‌شود. پروتون‌های متیلن $(\text{CH}_2\text{N}_3^-)$ در $3/35 \text{ ppm}$ ظاهر می‌شوند. قله در $3/58 - 3/98 \text{ ppm}$ به پروتون‌های متیلن $(\text{O}-\text{CH}_2-)$ نسبت داده می‌شود.

کopolymer سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG پیک‌های مشابه GAP را نشان می‌دهد. پیک موجود در $1/28 \text{ ppm}$ به گروه متیل (CH_3) در واحد PPG نسبت داده می‌شوند. بنابراین کopolymer شدن PPG با GAP توسط طیف $^1\text{H-NMR}$ تایید شده است.

آنالیز گرماسنجی روبشی (شکل ۵) از پلی گلیسیدیل آزید و کopolymer سه دسته‌ای سنتز شده تنها دمای شیشه‌ای شدن نشان می‌دهد که بیانگر خلوص فرآورده سنتز شده و سازگاری بین بلوک‌های GAP و PPG در کopolymer است. دمای انتقال شیشه‌ای کopolymer سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG ($T_g = -63^\circ \text{C}$) پایین‌تر از GAP

افزوده شد. سرانجام محتویات هر یک از بالن‌ها با محلول سدیم هیدروکسید $0/5$ نرمال (استاندارد شده با KHP) تیترا شد و حجم مصرفی از محلول بازی برای هر دو بالن یادداشت شد و با توجه به معادله‌های موجود در استاندارد عدد هیدروکسیل تعیین شد. پس از انجام تیتراسیون عدد هیدروکسیل از طریق معادله (۱) محاسبه شد.

$$\text{OH number} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 56.1}{m} \quad (1)$$

OH: عدد هیدروکسیل (mg KOH/g Copolymer)

V_1 : حجم مصرفی پتاسیم هیدروکسید برای نمونه (mL)

V_2 : حجم مصرفی پتاسیم هیدروکسید برای شاهد (mL)

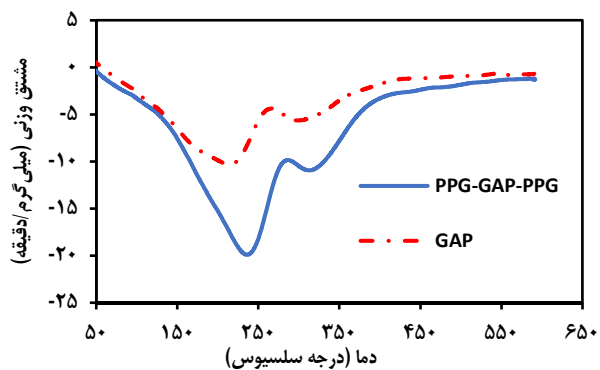
N: نرمالته پتاسیم هیدروکسید (eq/mL)

m: مقدار نمونه (g)

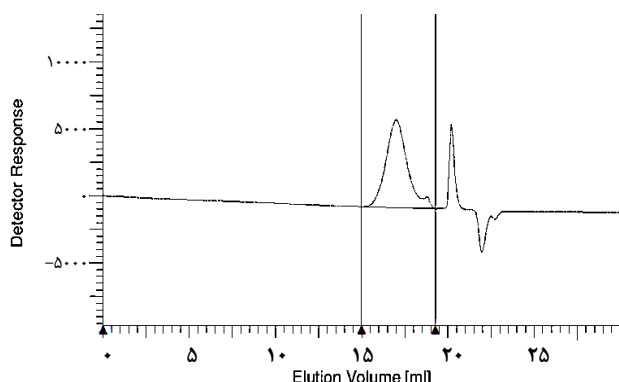
نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش، نخست پلی اپی کلروهیدرین (PECH) با استفاده از واکنش یک الکل دواملی (۱ و ۴-بوتان دی ال) با اپی کلروهیدرین در حضور کاتالیزگر $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ سنتز شد. در مرحله دوم پلی گلیسیدیل آزید از واکنش آزیداسیون PECH در حلال دی متیل فرمامید تهیه شد. سپس از GAP به عنوان یک ماکروآغازگر استفاده شد و با استفاده از واکنش پلیمریزاسیون حلقه‌گشای کاتیونی در حضور مونومر پروپیلن اکساید و کاتالیست $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ پلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG سنتز شد. شمای سنتز کopolymer سه دسته‌ای - PPG-GAP-PPG در شکل ۲ نشان داده شده است.

شناسایی کopolymer سه دسته‌ای سنتز شده با فناوری FT-IR انجام شد. در شکل ۳ پیک در ناحیه $2900 - 2880 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به گروه OH و کشش نامتقارن و متقارن CH_2 است. هر دو طیف



شکل ۶ - DTG تری بلاک کوپلیمر PPG-GAP-PPG

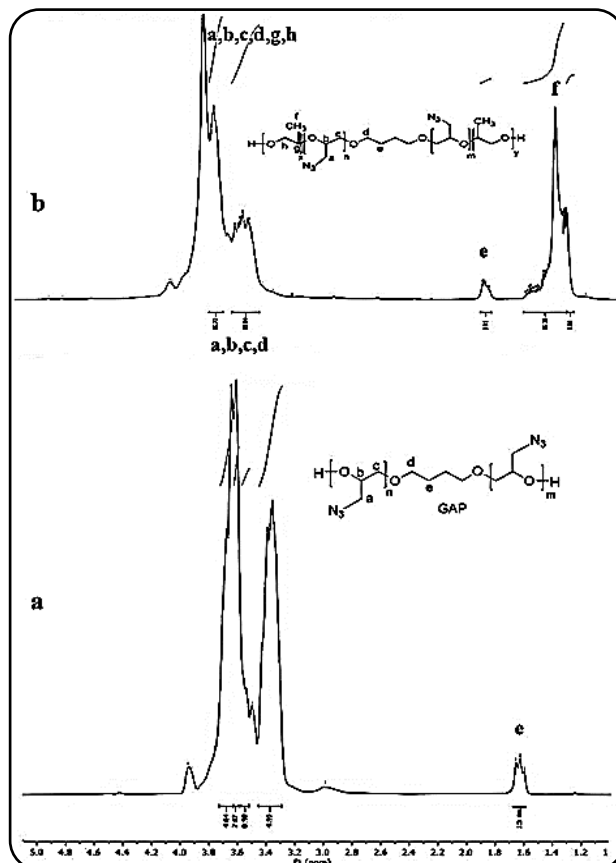


شکل ۷ - آنالیز GPC گلیسیدیل آزید پلیمر

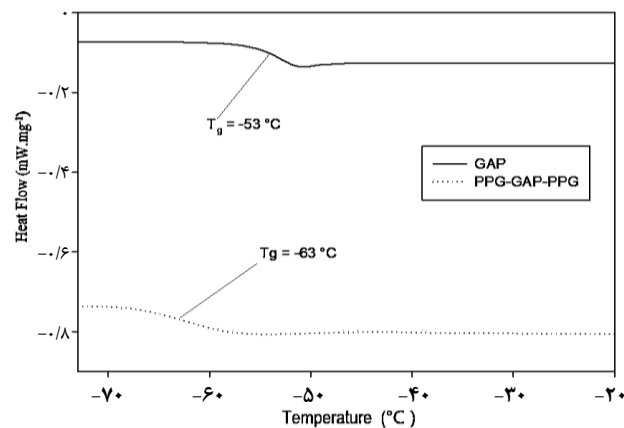
مطابق با ترموگرام شکل ۵ دمای انتقال شیشه‌ای GAP با واکنش کوپلیمری‌زاسیون ده درجه سلسیوس بهبود یافته است. از سویی تنها یک عدد برای دمای انتقال شیشه‌ای گزارش شده نشان‌دهنده تشکیل کوپلیمر و بهبود ویژگی‌های گرمایی GAP است.

شکل ۶ نتیجه‌های آنالیز DTG را نشان می‌دهد GAP دارای دو پیک مهم تخریب گرمایی می‌باشد. اولین دمای تجزیه شدن مربوط به تجزیه گروه‌های آزید می‌باشد که در حدود ۲۱۵ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد و دومین پیک مربوط به تخریب بخش اتری می‌باشد که در دمای حدود ۳۰۶ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد. در مورد تری بلاک کوپلیمر مشاهده می‌شود که تخریب گروه‌های آزیدی تری بلاک کوپلیمر PPG-GAP-PPG در دمای ۲۴۰ درجه سلسیوس و دومین دمای تخریب که مربوط به بخش اتری ترکیب می‌باشد در ۳۴۹ درجه سلسیوس ظاهر شده است. در نتیجه ترکیب تری بلاک کوپلیمر سنتز شده نسبت به GAP دارای پایداری گرمایی بیش‌تر می‌باشد.

شکل ۷ آنالیز GPC گلیسیدیل آزید پلیمر سنتز شده را نشان می‌دهد. مشخصه‌های ترکیب سنتز شده در جدول ۳ دیده می‌شود.

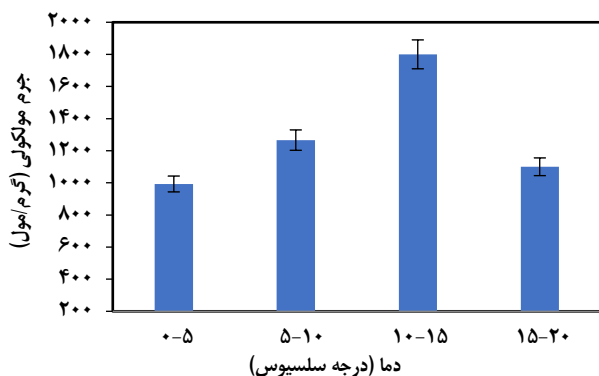


شکل ۴ - طیف ¹H NMR GAP (a) و کوپلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG (b)

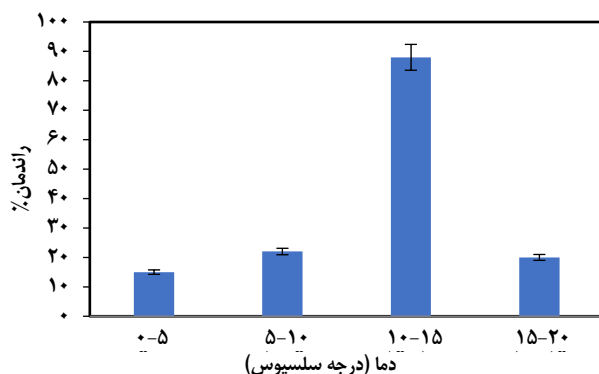


شکل ۵ - مقایسه ترموگرام‌های DSC کوپلیمر سه دسته‌ای (GAP) و (PPG-GAP-PPG)

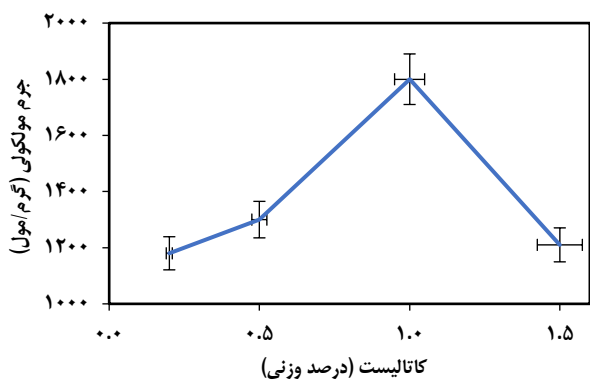
است ($T_g = -53^\circ\text{C}$). این امر به دلیل گروه‌های قابل‌انعطاف PPG است. در نتیجه با توجه به این که T_g کوپلیمر برابر -63°C گزارش شده است. این عدد حدواسط بین T_g پلی گلیسیدیل آزید (-70°C) و T_g پلی پروپیلن گلیکول (-53°C) است. در نتیجه



شکل ۸ - نمودار تغییر دما با جرم مولکولی



شکل ۹ - نمودار تغییر دما با راندمان



شکل ۱۰ - نمودار تغییر مقدار کاتالیست و جرم مولکولی

و بالاترین بازده در حضور ۱ درصد وزنی کاتالیست به دست آمد. ولی با افزایش مقدار کاتالیست از ۱ به ۱/۵ میلی‌لیتر، بازده و جرم مولکولی کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل پیشرفت واکنش‌های جانبی باشد. همان‌گونه که شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان می‌دهد مقدار بهینه میزان کاتالیست ۱ درصد وزنی بوده که کوپلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG را با جرم مولکولی ۱۸۰۰ و راندمان ۸۶ درصد، سنتز شده است.

جدول ۳ - نتیجه‌های آنالیز GPC گلیسیدیل آزید پلیمر

نام ترکیب	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	PDI
GAP	۱۱۲۷	۱۶۴۴	۲۳۱۱	۱/۴۶

جدول ۴ - بهینه‌سازی دمای واکنش

ردیف	دما (°C)	عدد هیدروکسیل (mg KOH/g)	جرم مولکولی (محاسبه شده از عدد هیدروکسیل) (g/mol)	راندمان (%)
۱	۵-۰	۱۱۳	۹۹۳	۱۵
۲	۱۰-۵	۸۸/۵۸	۱۲۶۶	۲۲
۳	۱۵-۱۰	۶۲/۳۳	۱۸۰۰	۸۶
۴	۲۰-۱۵	۱۰۲	۱۱۰۰	۲۰

بهینه‌سازی واکنش

به منظور بهینه‌سازی واکنش سنتز کوپلیمر PPG-GAP-PPG به وسیله ماکروآغازگر، GAP تاثیر دو متغیر دما و کاتالیست بر روی جرم مولکولی و بازده کوپلیمریزاسیون بررسی شد. که نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۴ آورده شده است. برای این منظور سنتز در چهار دمای گوناگون و در حضور مقادیر متفاوتی از کاتالیست انجام شد. نتیجه‌ها نشان‌دهنده آن است که بالاترین بازده برای سنتز پلیمر در دمای ۱۰-۱۵، زمان ۲۴ ساعت و همچنین ۱ درصد وزنی کاتالیست است.

بهینه‌سازی دمای واکنش

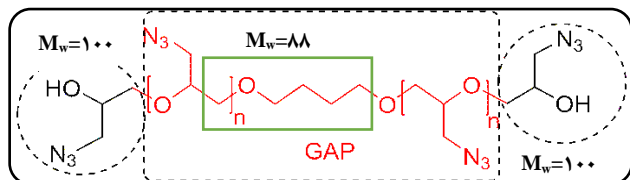
جدول ۴ بهینه‌سازی شرایط سنتز کوپلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در جدول مشخص است دمای بهینه سنتز ۱۰-۱۵ درجه سلسیوس است. در دمای کمتر از ۵ درجه سلسیوس بازده واکنش کاهش یافته که نشان می‌دهد واکنش در این دما به طور کامل انجام نشده است. از سوی دیگر با توجه به نقطه جوش پایین مونومر پروپیلن اکساید، (۳۴ درجه سلسیوس) و گرمازا PPG-GAP-PPG ۱۰-۱۵ درجه سلسیوس می‌باشد که در این دما، پلیمر با جرم بودن واکنش، امکان افزایش دمای واکنش بالاتر از ۱۵ درجه سلسیوس وجود ندارد. بنابراین دمای دلخواه برای انجام واکنش ۱۰-۱۵ درجه سلسیوس تعیین شد. همان‌گونه که گراف‌های ۸ و ۹ نشان می‌دهند بهینه دمای سنتز کوپلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG ۱۸۰۰ با راندمان ۸۶ درصد سنتز شده است.

بهینه‌سازی مقدار کاتالیست

مقدار بهینه کاتالیست مصرفی در جدول ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که در جدول نشان داده شده است افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۲ به ۱ درصد وزنی جرم مولکولی پلیمر را افزایش داده

جدول ۵ - بهینه‌سازی میزان کاتالیست

ردیف	دما (°C)	کاتالیست (درصد وزنی)	عدد هیدروکسیل (mg KOH/g)	جرم مولکولی (محاسبه شده از عدد هیدروکسیل) (g/mol)	راندمان (%)
۱	۱۰-۱۵	۰/۲	۹۵	۱۱۸۰	۲۰
۲	۱۰-۱۵	۰/۵	۸۶/۳۰	۱۳۰۰	۲۶
۳	۱۰-۱۵	۱	۶۲/۳۳	۱۸۰۰	۸۶
۴	۱۰-۱۵	۱/۵	۹۲/۷۲	۱۲۱۰	۴۳

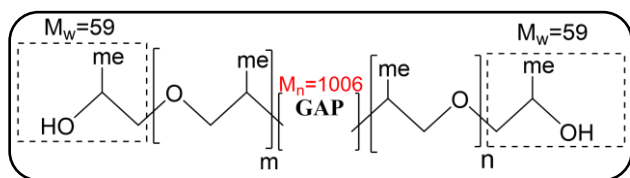


شکل ۱۳ - محاسبه تعداد واحد تکرارشونده در GAP

$$R(u) = 99$$

$$Ru.N = (1006 - 288) \div 99 = 7.25 \approx 3^* + 7 = 9$$

* دو واحد انتهایی



شکل ۱۴ - محاسبه تعداد واحد تکرارشونده در PPG-GAP-PPG

$$R(u) = 58$$

$$Ru.N = (1800 - 1124) \div 58 = 11.65 + 3^* = 13/65$$

* دو واحد انتهایی

تکراری گوناگون را در بر می‌گیرد. بنابراین با استفاده از جرم مولکولی میانگین پلیمر و جرم مولکولی واحد تکراری (Ru) میانگین شمار واحدهای تکراری را می‌توان محاسبه کرد (شکل‌های ۱۳ و ۱۴).

بررسی موازنه اکسیژن

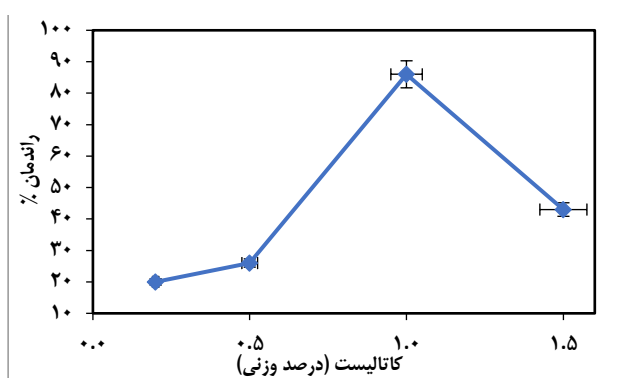
یکی از ویژگی‌های بهینه و دلخواه برای یک بایندر داشتن موازنه‌ی اکسیژن بالا است. درصد موازنه‌ی اکسیژن نرم‌کننده از معادله (۲) محاسبه شد [۳۶].

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

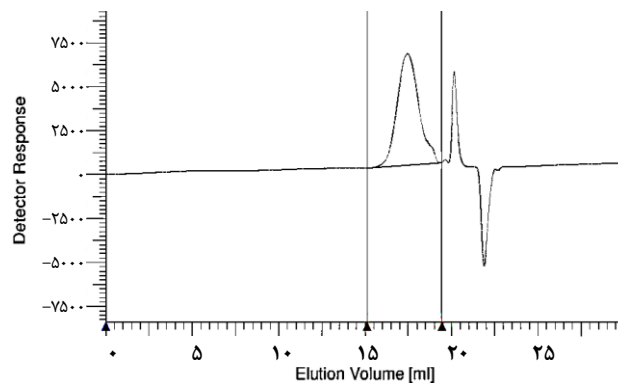
در این معادله x، y و z به ترتیب شمار اتم‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن است. در جدول ۷ درصد موازنه اکسیژن GAP و PPG-GAP-PPG تشکیل شده با در نظر گرفتن فرمول ساختاری پلیمرها (شکل‌های ۱۳ و ۱۴) ارایه شده است. یکی از ویژگی‌های

جدول ۶ - نتیجه‌های آنالیز GPC نمونه بهینه شده پلیمر سه دسته‌ای

نام ترکیب	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	PDI
PPG-GAP-PPG	۱۶۳۹	۲۶۲۲	۳۷۶۳	۱/۵



شکل ۱۱ - نمودار تغییر مقدار کاتالیست و راندمان



شکل ۱۲ - آنالیز GPC ترکیب کو پلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG بهینه شده

آنالیز GPC ترکیب کو پلیمر سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG بهینه شده در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتیجه‌های به دست آمده از این آنالیز در جدول ۶ نشان داده شده است.

محاسبه تعداد واحد تکراری

پلیمر سه دسته‌ای سنتز شده دامنه‌ای از پلیمرهای با واحدهای

جدول ۷ - درصد موازنه اکسیژن پلیمرها

پلیمر	فرمول مولکولی	وزن مولکولی محاسبه شده از عدد هیدروکسیل (گرم/مول)	درصد موازنه اکسیژن
GAP	C ₃₁ H ₅₅ N ₂₇ O ₁₁	۱۰۰۶	-۱۲۴/۸۵
PPG	C ₃₉ H ₆₅ O ₁₃	۷۹۴	-۱۹۶/۴۷
PPG-GAP-PPG	C ₇₀ H ₁₂₀ N ₂₇ O ₄₄	۱۸۰۰	-۱۳۸/۶۶

در نتیجه با استفاده از کopolymer نمودن GAP با PPG، ویژگی‌های گرمایی GAP بهبود یافت که منجر به کاهش صلیبیت و شکنندگی GAP و افزایش انعطاف پذیری و در نتیجه بهبود فرایندپذیری آن شد. همچنین کopolymerیزاسیون GAP با PPG پایداری گرمایی آن نیز افزایش داد. شرایط سنتز کopolymer سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG نیز بهینه شد که سرانجام دمای بهینه واکنش ۱۰-۱۵ درجه سلسیوس، زمان بهینه ۲۴ ساعت و مقدار کاتالیزگر یک درصد وزنی تعیین شد. موازنه اکسیژن برای GAP، -۱۲۴/۸۵- و برای کopolymer سه دسته‌ای PPG-GAP-PPG، -۱۳۸/۶۶- به دست آمد که بیانگر این امر بود که کopolymerیزاسیون GAP با PPG منجر به افزایش اکسیژن بالانس شد.

قدردانی

نویسنده از همکاری و کمک استادان، مسئولان آزمایشگاه و متصدیان بخش آنالیز دانشگاه صنعتی مالک اشتر کمال تشکر را دارد.

فهرست نمادها

AP	Ammonium Perchlorate	آمونیم پر کلرات
AN	Ammonium Nitrate	آمونیم نیترات
GAP	Glycidyl Azide Polymer	گلیسیدیل آزید پلیمر
EPCH	Epichlorohydrin	اپی کلروهیدرین
AMMO	Azido Methyl Methyl Oxetane	آزیدو متیل متیل اکستان
BAMO	Bis Azido Methyl Oxetane	بیس آزیدو متیل اکستان
HTPB	Hydroxyl Terminated PolyButadiene	پلی‌بوتادیان با هیدروکسیل انتهایی
PGN	Poly Glycidyl Nitrate	پلی‌گلیسیدیل نیترات
PCL	Polycaprolactone	پلی‌کاپرولاکتون
PDI	Polydispersity Index	ضریب توزیع جرم مولکولی
T _g	Glass Transition Temperature	دمای انتقال شیشه‌ای

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۸

یک بایندر مناسب داشتن موازنه اکسیژن بهینه است. درصد موازنه اکسیژن برای GAP -۱۲۴/۸۵- و PPG-GAP-PPG -۱۳۸/۶۶- محاسبه شده است. گروه‌های اتری موجود در ساختار کopolymer به علت داشتن اتم‌های اکسیژن باعث افزایش موازنه اکسیژن می‌شوند. از طرف دیگر در بایندهای پرانرژی حساسیت بایندر به ضربه افزایش می‌یابد. بنابراین در سنتز این پلیمر سه دسته‌ای نسبت ماکرو آغازگر (GAP) به مونومر پروپیلن اکساید به گونه‌ای انتخاب شد تا بین موازنه اکسیژن و حساسیت بایندر توازن برقرار شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نخست پلی‌اپی کلرو هیدرین با استفاده از آغازگر ۱-۴ بوتان دی‌ال در حضور کاتالیست بورتری فلئوئورید اترات (BF₃.OEt₂) سنتز شد. سپس از واکنش آزدیاسیون پلی‌اپی کلروهیدرین، گلیسیدیل آزید پلیمر با وزن مولکولی ۱۰۰۶ گرم بر مول سنتز شد. در مرحله بعد پلی‌گلیسیدیل آزید با جرم مولکولی ۱۰۰۶ گرم بر مول به عنوان ماکرو آغازگر، استفاده شد و به وسیله واکنش پلیمریزاسیون حلقه‌گشای کاتیونی، و با استفاده از مونومر پروپیلن اکسید و کاتالیست بورتری فلئوئورید اترات (BF₃.OEt₂) کopolymer تری بلاک PPG-GAP-PPG سنتز و شناسایی آن توسط آنالیزهای مربوطه انجام شد. دمای انتقال شیشه‌ای با فناوری DSC برای کopolymer ۶۳- °C به دست آمد که این عدد حدواسط بین دمای شیشه‌ای شدن پلی‌گلیسیدیل آزید (۵۳- °C) و پلی‌پروپیلن گلیکول (۷۰- °C) است. نتیجه‌های آنالیز DTG را نشان داد ترکیب تری بلاک کopolymer سنتز شده نسبت به GAP دارای پایداری گرمایی بیشتر می‌باشد. بر اساس این نتیجه‌ها، تخریب گرمایی GAP به ترتیب در ۲۱۵ و ۳۰۶ درجه سلسیوس ظاهر شد که به ترتیب مربوط به تجزیه گروه‌های آزید و تخریب بخش اتری می‌باشد. در مورد تری بلاک کopolymer سنتز شده دیده شد که تخریب گروه‌های آزیدی تری بلاک کopolymer PPG-GAP-PPG در دمای ۲۴۰ درجه سلسیوس و دومین دمای تخریب که مربوط به بخش اتری ترکیب می‌باشد در ۳۴۹ درجه سلسیوس ظاهر شد.

مراجع

- [1] Mahkam M., Nabati M., Latifpour A., Aboudi J., [Synthesis and Characterization of New Nitrogen-Rich Polymers as Candidates for Energetic Applications](#), *Des Monomers Polym.*, **17(5)**: 453-457 (2014).
- [2] Agrawal J.P., Hodgson R., “[Organic Chemistry of Explosives](#)”, John Wiley & Sons Inc., (2007).
- [3] Menke K., Eisele S., [Rocket Propellants with Reduced Smoke and High Burning Rates](#), *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.*, **22(3)**: 112-119 (1997).
- [4] Mohan Y.M., Mani Y., Raju K.M., [Synthesis of Azido Polymers as Potential Energetic Propellant Binders](#), *J. Des Monomers Polym.*, **9(3)**: 201–236 (2006).
- [5] Betzler F.M., Hartdegen V.A., Klapötke T.M., Sproll S.M., [A New Energetic Binder: Glycidyl Nitramine Polymer](#), *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **13(2)**: 289-300 (2016).
- [6] Iwama A., Hasue K., Takahashi T., Matsui K., Ishiura K., [Hydrogenated Hydroxy-Terminated Polyisoprene as a Fuel Binder for Composite Solid Propellants](#), *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.*, **21(1)**: 43-50 (1996)
- [7] Provatas A., [Energetic Plasticizer Migration Studies](#), *J. Energ. Mater.*, **21(4)**: 237-245 (2003).
- [8] Ang H.G., Pisharath S., “[Energetic Polymers, Binders and Plasticizers for Enhancing Performance](#)”, Wiley –VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim., 109-111 (2012).
- [9] Provatas A., “[Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations-A Review of Recent Advances](#)”, Defence Science and Technology Organisation Melbourne (Australia) (2000).
- [10] Badgujar D., Talawar M., Asthana S., Mahulikar P., [Advances in Science and Technology of Modern Energetic Materials: An overview](#). *J. Hazard. Mater.*, **151(2-3)**: 289-305 (2008).
- [11] Macri B.J., [Boron-Fuel-Rich Propellant Compositions](#), US3986909A, USA, (1976).
- [12] Sharmin E., Zafar F., “[Polyurethane: An Introduction](#)”, In Polyurethane, InTech (2012).
- [13] Yang Y., Jiao D., Qiang H., Wang G., [Molecular Simulation of Solubility Parameter for HTPB Solid Propellants](#), *Chin. J. Energ. Mater.*, **2**: (2008).
- [14] Cheng T., [Review of Novel Energetic Polymers and Binders – High Energy Propellant Ingredients for the New Space Race](#), *Des Monomers Polym.*, **22(1)**: 54–65 (2019).
- [15] Pisharath S., Ang H.G., [Thermal Decomposition Kinetics of a Mixture of Energetic Polymer and Nitramine Oxidizer](#), *Thermochimica Acta.*, **459(1-2)**: 26-33 (2007).
- [16] Abusaidi H., Ghaieni H.R., Ghorbani M., [Influences of NCO/OH and Triol/Diol Ratios on the Mechanical Properties of Nitro-HTPB Based Polyurethane Elastomers](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(5)**: 55-63(2017)
- [17] Manu S., Varghese T., Mathew S., Ninan K., [Studies on Structure-Property Correlation of Cross-Linked Glycidyl Azide Polymer](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **114(6)**: 3360-3368 (2009).
- [18] Manu S., Sekkar V., Scariah K., Varghese T., Mathew S., [Kinetics of Glycidyl Azide Polymer-based Urethane Network Formation](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **110(2)**: 908-914 (2008).

- [19] Selim K., Özkar S., Yilmaz L., [Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer \(GAP\) and GAP-Based Binders for Composite Propellants](#); *J. Appl. Polym. Sci.*, **77(3)**: 538-546 (2000).
- [20] Gomez O., Ramon J., Arenas S., “[Processes for Obtaining Hydroxy Finished Glycidyl Azide Polymer](#)”, *US5319037A*, USA, (1993).
- [21] Yang Z., Xin-Ping L., Qing-Xuan Z., [Simulation Study of the Morphologies of Energetic Block Copolymers based on Glycidyl Azide Polymer](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **129(1)**: 480-486 (2013).
- [22] Frankel M., Grant L., Flanagan J., [Historical Development of Glycidyl Azide Polymer](#), *Journal of Propulsion and Power.*, **8(3)**: 560-563 (1992).
- [23] Nazare A., Asthana S., Singh H., [Glycidyl Azide Polymer \(GAP\)-An Energetic Component of Advanced Solid Rocket Propellants-A Review](#), *Journal of Energetic Materials.*, **10(1)**: 43-63 (1992).
- [24] Hori K., “[Application of Glycidyl Azide Polymer to Hybrid Rocket Motor](#)”, *45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Denver, Colorado, USA, 2-5 August* (2009).
- [25] Wang X., Shu Y., Lu X., Mo H., Xu M., [Synthesis and Characterization of PolyNIMMO-HTPB-PolyNIMMO Triblock Copolymer as A Potential Energetic Binder](#), *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **15(3)**: 456-467 (2018).
- [26] Abrishami F., Zohari N., Zeynali V., [Synthesis and Characterization of Poly \(Glycidyl Nitrate-Block-Caprolactone-Block-Glycidyl Nitrate\) \(PGN-PCL-PGN\) Triblock Copolymer as a Novel Energetic Binder](#), *J. Propellants. Explos. Pyrotech.*, **42(9)**: 1032-1036 (2017).
- [27] Bayat Y., Chizari M., [Synthesis, Characterization and Stability of Triblock Copolymer based on Tetrahydrofuran and Glycidylazide as Binder](#), *Polym. Sci. Ser. B.*, **60(5)**: 621-628 (2018).
- [28] Chizari M., Bayat Y., [Synthesis and Kinetic Study of a PCL-GAP-PCL Tri-Block Copolymer](#), *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **15(2)**: 243-257 (2018).
- [29] Min S.B., [Characterization of the Plasticized GAP/PEG and GAP/PCL Block Copolyurethane Binder Matrices and its Propellants](#), *Propellants Explos Pyrotech.*, **33(2)**: 131-138 (2008).
- [30] 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](#), *Polymer Bulletin.*, **36(6)**: 695 – 701 (1996).
- [31] Chizari M., Bayat Y., [Designing a Highly Energetic PCL-GAP-PCL-based PU Elastomer; Investigation of the Effect of Plasticizers on Its Properties](#), *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **16(1)**: 33-48 (2019).
- [32] Piao L., Dai Zh., Deng M., Chen X., Jing X., [Synthesis and Characterization of PCL/PEG/PCL Triblock Copolymers by using Calcium Catalyst](#). *Polymer.*, **44(7)**: 2025-2031 (2003).
- [33] Abrishami F., Zohari N., Zeynali V., [Synthesis and Kinetic Study on the Thermal Degradation of Triblock Copolymer of Polycaprolactone-Poly \(Glycidyl Nitrate\)-Polycaprolactone \(PCL-PGN-PCL\) as an Energetic Binder](#), *Polym. Adv. Technol.*, **30(3)**: 640-647 (2019).

- [34] Song L.X., Guo X.Q., Du Y.F., Bai L., [Thermal Degradation Comparison of Polypropylene Glycol and its Complex with B-Cyclodextrin](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **95(4)**: 508-515 (2010).
- [35] Ertem S., Emel Y., Cagla K., Garth L., Wilkes M., Iskender Y., [Effect of Soft Segment Molecular Weight on Tensile Properties of Poly \(Propylene Oxide\) based Polyurethaneureas](#), *Polymer*, **21(53)**: 4614-4622 (2012).
- [36] Min B.S., [Synthesis of Azide-Terminated Glycidyl Azide Polymer with Low Molecular Weight](#), *J. Korea Inst. Mil. Sci. Technol.*, **8(1)**: 69-80 (2005).
- [37] Shanley E.S., Melhem G.A., [The Oxygen Balance Criterion for Thermal Hazards Assessment](#), *Process Safety Progress.*, **14(1)**: 29-31 (1995).