

Preparation Method of Polyglycidyl Nitrate (PGN) Energetic Polymer and Properties of Its Based Composite Solid Propellant

Elyas Rahmani and Mohammad Ali Dehnavi*

Chemical Engineering Group, Faculty of Engineering, Comprehensive
University of Imam Hossein, Postal Code: 1698715461, Tehran, Iran

Received: 12 February 2017, Accepted: 14 August 2017

Abstract

Various energetic binder materials are being investigated in an attempt to increase the energy level of explosives and propellant formulations. The nitrate ester prepolymer poly(glycidyl nitrate) (PGN) is an energetic prepolymer that is used as a binder in propellant and explosives formulations. PGN is the most energetic polymer among the energetic polymers. Three steps in PGN synthesis from glycerol are nitration, cyclization and polymerization. Glycerol is a by-product of biodiesel industry that needs purification before any chemical reaction. In this paper various preparation methods of PGN have been investigated and optimum methods are introduced. The compatibility of PGN with energetic materials in propellants or explosives is the most important property of PGN in practical applications. PGN is compatible with energetic plasticizers. Therefore, the maximum decrease in glass transition temperature (T_g) has been seen by the addition of BuNENA energetic plasticizer and maximum increase in flow behavior (lowering of viscosity) has been observed by the addition of DEGDN energetic plasticizer. The cured PGN undergoes self-decomposition or de-curing (caused by chain scission) at room temperature due to the proximity of the terminal hydroxyl groups of the polymer to the nitrate ester groups. Research works showed that the most effective way of removing the de-curing of PGN after curing is to modify the end groups of PGN with potassium carbonate. In this paper, different formulations of PGN-based propellants are studied and their combustion, ballistic and mechanical properties have been compared with typical propellants. Finally, a PGN-based propellant formulation, mixing and preparation method is introduced.

Key Words

polyglycidyl nitrate,
propellant,
energetic prepolymer,
PGN preparation,
de-cureing

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mdehnavi@ihu.ac.ir

روش تهیه پلیمر پرانرژی پلی گلیسیدیل نترات و خواص پیشراانه جامد کامپوزیتی برپایه آن

الیاس رحمانی، محمدعلی دهنوی*

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی (مرکز علم و فناوری موسم)

کدپستی: ۱۶۹۸۱۷۵۴۶۱

دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۲۳

در تلاش برای افزایش انرژی فرمول‌بندی‌های پیشراانه و مواد منفجره، محمل‌های پرانرژی مختلف بررسی شده‌اند. پیش‌پلیمر نترات استری، پلی‌گلیسیدیل نترات (PGN)، پیش‌پلیمر پرانرژی است که به‌عنوان محمل در فرمول‌بندی‌های پیشراانه و مواد منفجره به‌کار می‌رود. PGN پرانرژی‌ترین پلیمر در بین محمل‌های پرانرژی است. سه مرحله تهیه PGN از گلیسرول، نیترودارکردن، حلقه‌ای‌شدن و پلیمرشدن هستند. گلیسرول محصول جانبی صنعت زیست‌دیزل است که پیش از استفاده به‌عنوان واکنشگر نیاز به خالص‌سازی دارد. در این مقاله، روش‌های مختلف تهیه PGN بررسی و روش‌های بهینه توضیح داده شده‌اند. سازگاری PGN با مواد پرانرژی در پیشراانه‌ها یا مواد منفجره مهم‌ترین ویژگی بارز آن در کاربردهای عملی است. PGN با نرم‌کننده‌های پرانرژی سازگار است. از این رو، بیشترین کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) با افزودن نرم‌کننده پرانرژی BuNENA و بیشترین افزایش در رفتار جریان (کاهش گرانروی) با افزودن نرم‌کننده پرانرژی DEGDN مشاهده شده است. PGN پخت شده به خاطر نزدیکی گروه‌های هیدروکسیل انتهایی پلیمر به گروه‌های نترات استر در دمای محیط متحمل خودتجزیه یا واپخت (به دلیل شکستگی زنجیر) می‌شود. کارهای پژوهشی پیشین نشان داده است که موثرترین راه حذف واپخت PGN اصلاح گروه انتهایی آن با پتاسیم کربنات است. در این مقاله، فرمول‌بندی‌های مختلف از پیشراانه‌های برپایه PGN بررسی و برتری‌های خواص احتراقی، بالستیکی و مکانیکی آن در مقایسه با پیشراانه‌های متداول بیان شده است. در نهایت فرمول‌بندی، نحوه اختلاط و روش تهیه پیشراانه مطلوب برپایه PGN ارائه شده است.

بسپارش

فصلنامه علمی - ترویجی

سال هفتم، شماره ۴

صفحه ۳۷-۲۷، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

چکیده



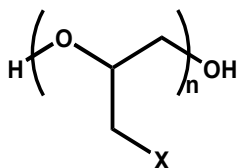
الیاس رحمانی



محمدعلی دهنوی

واژگان کلیدی

پلی گلیسیدیل نترات،
پیشراانه،
پیش‌پلیمر پرانرژی،
تهیه PGN،
واپخت



شکل ۱- فرمول کلی پلیمرهای اکسیران [۵].

دو دیدگاه برای سنتز پلیمرهای پارانرژی وجود دارد:

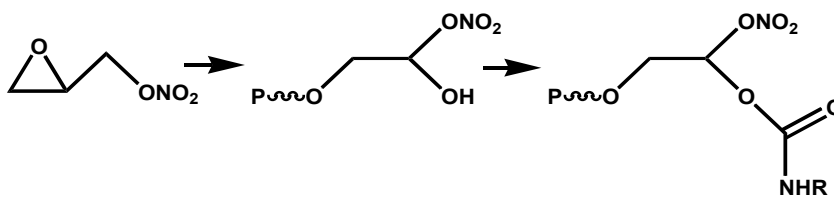
۱- پلیمر شدن یک مونومر پارانرژی و

۲- وارد کردن گروه‌های پارانرژی به ساختار یک پلیمر خنثی (غیرپارانرژی).

دیدگاه اول، برای سنتز پلی‌اکستان‌های پارانرژی مثل poly(BAMO)، poly(NIMMO) و poly(GLYN) و دیدگاه دوم برای سنتز GAP و پلی‌بوتادین اختتام یافته با هیدروکسیل نیترودار شده (NHTPB) استفاده می‌شود [۴]. نمای کلی از پلیمرهای اکسیران جایگزین شده با گروه‌های پارانرژی با فرمول مولکولی شکل ۱ نشان داده می‌شود [۵]. در این شکل، X می‌تواند NO₂ یا N₃ باشد که به ترتیب، پلی گلیسیدیل نیترات (PGN) و پلیمر گلیسیدیل آزید (GAP) دو پلیمر اکسیران ارجح هستند [۵].

رزین پلی گلیسیدیل نیترات (PGN)

پلی گلیسیدیل نیترات (پلی گلین)، اولین پیش‌پلیمر پارانرژی برای کاربردهای محملی بود که بررسی شد [۲]. پلی گلین مایع زرد کم‌رنگی است که می‌تواند با ایزوسیانات‌ها پیوندهای عرضی ایجاد کند و به ماده لاستیکی تبدیل شود. این پلیمر چگالی و انرژی زیاد و آسیب‌پذیری کمی در هر دو فرمول‌بندی‌های پیش‌رانه و مواد منفجره نشان می‌دهد [۴]. گلیسیدیل نیترات (گلین) با نیترودار کردن گلیسیدول تهیه می‌شود و به منظور دست‌یابی به پیش‌پلیمری با گروه هیدروکسیل انتهایی، پلیمر می‌شود. اتصال عرضی یورتان با ایزوسیانات‌ها به لاستیک پخت شده پلی گلین منجر می‌شود که همین استفاده از کلمه «پلی گلین» هم برای پیش‌پلیمر و هم برای لاستیک پخت شده باعث ایجاد کمی سردرگمی می‌شود (شکل ۲) [۶].



شکل ۲- مسیر سنتز لاستیک پخت‌شده از مونومر گلین [۶].

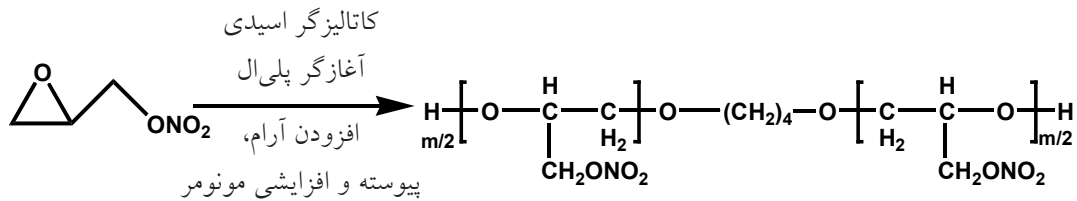
مقدمه

پلی گلیسیدیل نیترات (PGN) پیش‌پلیمری پارانرژی است که به‌عنوان محمل و نرم‌کننده در فرمول‌بندی پیش‌رانه‌ها و مواد منفجره استفاده می‌شود. PGN پارانرژی‌ترین پیش‌پلیمر در بین پیش‌پلیمرهای استفاده شده به‌عنوان محمل است. سه مرحله تهیه PGN از گلیسرول، شامل نیترودار کردن، حلقه‌ای شدن (cyclization) و پلیمر شدن هستند. گلیسرول محصول فرعی صنعت زیست‌دیزل است که پیش از استفاده به‌عنوان واکنشگر، نیاز به خالص‌سازی دارد. تهیه PGN فرایند جایگزینی برای افزایش ارزش اقتصادی صنعت زیست‌دیزل است [۱].

با ظهور و بروز خانواده پیش‌رانه‌های کامپوزیتی در سال ۱۹۴۷، پیش‌پلیمرهای پارانرژی خاتمه‌یافته با گروه هیدروکسیل به‌عنوان ماده اولیه برای پیش‌رانه‌ها و مواد منفجره بررسی شدند. در این دسته، پلیمرهای مونومر گلیسیدیل نیترات (GN یا GLYN) اولین پلیمرهایی بودند که Thelen و همکاران در سال ۱۹۵۰ در مرکز جنگ‌افزارهای نیروی دریایی آمریکا بررسی کردند. هرچند که استفاده از پلی گلین به‌عنوان محمل پارانرژی به سبب خطرات شیمیایی در سنتز GN، به مدت ۴۰ سال به تأخیر افتاد [۲].

انرژی خروجی هیدروکربن‌ها را می‌توان با افزودن گروه‌های N، NO، NO₂ یا NO₃ در مولکول بهبود داد. یکی از این هیدروکربن‌ها پلی گلیسیدیل نیترات است. با جایگزینی هیدروژن با گروه‌های پارانرژی مانند آزیدو، نیترو، نیتراتو و نیتروآمینو در مولکول، انرژی پیوندی ماده کاهش می‌یابد و در زمان احتراق این ترکیبات، مقدار زیادی انرژی با تشکیل نیتروژن آزاد می‌شود. مهم‌ترین هیدروکربن‌های توسعه یافته در این زمینه شامل پلیمر گلیسیدیل آزید (GAP)، پلی (۳،۳-بیس-آزیدومتیل اکستان) (poly(BAMO))، پلی گلیسیدیل نیترات، پلی نیتروآمتیل متیل اکستان (poly(NIMMO)) و پلی‌آزیدومتیل متیل اکستان (poly(AMMO)) هستند [۳].

عبارت پلیمرهای پارانرژی اشاره به وجود گروه‌های عاملی پارانرژی (explosophure) از قبیل فلئوئورو (F)، نیترو (NO₂-)، نیترات (NO₃-) یا آزید (N₃-) در ساختار مولکولی محمل دارد.



شکل ۴- نمایی از واکنش پلیمر شدن GN [۲].

به عنوان محصولات جانبی در طول مرحله نیترودار کردن، می توانند وارد مرحله پلیمر شدن GN شده و به عنوان ذرات پرانرژی در کنار PGN ایفا شوند. پلیمر شدن GN به PGN با روش پلیمر شدن حلقه گشای کاتیونی در مجاورت کاتالیزگر اسیدی و آغازگر الکی چندعاملی (پلی ال) حاصل می شود (شکل ۴) [۲].

فرایند با سازوکار مونومر فعال شده (AMM) در مقایسه با سازوکار انتهای زنجیر فعال (ACE) بیشتر تحت کنترل است. بنابر این، AMM نسبت به ACE در سنتز پلیمرهای پرانرژی برای کاربردهای محملی سازوکار ارجحی است [۲].

مشابه پلیمرهای آزیدو، PGN با گروه هیدروکسیل انتهایی، از راه واکنش این گروه ها با پلی ایزوسیانات های آروماتیک یا آلفاتیک به محمل پلی یورتانی پرانرژی تبدیل می شود. با وجود این، PGN پخت شده در دمای محیط به دلیل نزدیکی گروه های هیدروکسیل انتهایی پلیمر به گروه های نیترات استر متحمل خود تجزیه یا واپخت (de-curing) به سبب گسستگی زنجیرها می شوند (شکل ۵) [۲].

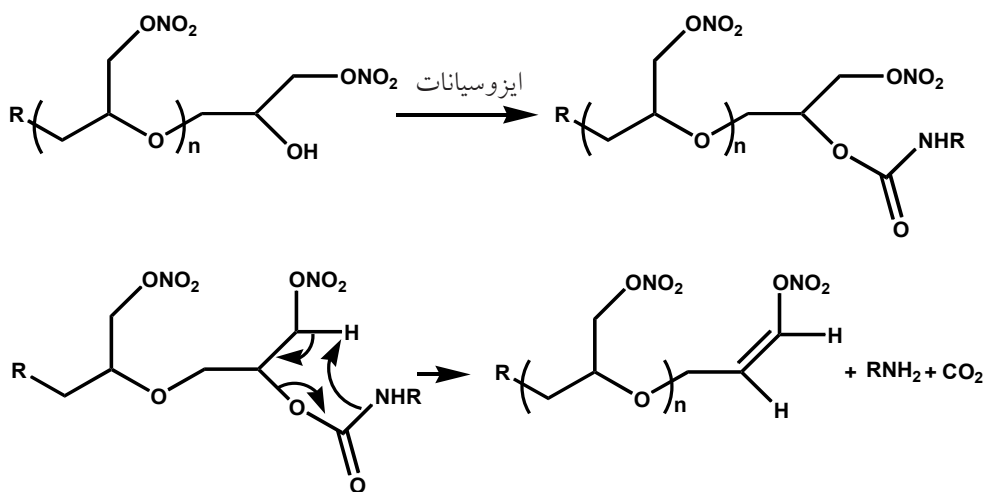
پخت PGN بنا به دلایلی که در ادامه آمده دارای مشکلاتی بوده و برای حل آن ها راه حل هایی پیشنهاد شده است که خلاصه ای از آن ها در اینجا ارائه می شود:

مواد شیمیایی بسیاری سازگار بوده و آثار زیست محیطی منفی تا به حال از آن گزارش نشده است [۱۰]. در اینجا مختصری از چند روش پلیمر شدن GN به PGN ارائه شده است.

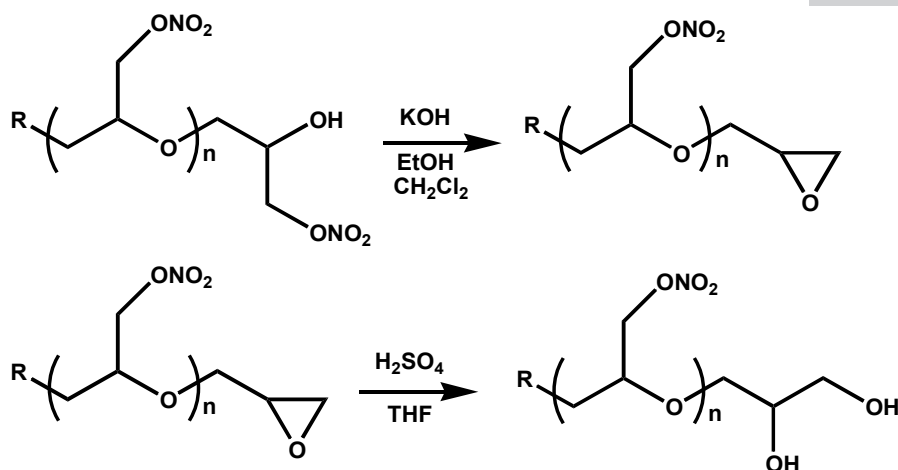
۱- باز شدن حلقه کاتیونی: پلیمر شدن GN به PGN با روش پلیمر شدن حلقه گشای کاتیونی در مجاورت کاتالیزگر اسیدی و آغازگر الکی چندعاملی (پلی ال) حاصل می شود (شکل ۴) [۲].
۲- سازوکار مونومر فعال شده (AMM): سازوکار احتمالی پلیمر شدن PGN است. نام این سازوکار برگرفته از مونومر پروتون دار شده ای است که پس از هر مرحله انتشار موفقیت آمیز دوباره تولید می شود [۱۱].

۳- سازوکار انتهای زنجیر فعال (ACE): در این سازوکار نیز مونومر پروتون دار شده تولید می شود، اما شرایط به گونه ای است که این مونومر با مونومر دیگری واکنش می دهد [۱۱].

بر اساس مطالعات ترمودینامیکی، پارامترهای موثر بر تبدیل هر چه بیشتر گلیسرین به ۳،۱-دی نیترو گلیسرین، نسبت مولی نیتریک اسید به گلیسرین، دمای واکنش، نسبت مولی گلیسرین به دی کلرومتان و فشار هستند [۱۲]. در روش تهیه GN ارائه شده توسط Thiokol، نیترو گلیسرین و دی نیترو گلیسرین تشکیل شده



شکل ۵- نمایی از بازگشت پخت محمل PGN [۲].



شکل ۶- اصلاح انتهای پلیمر PGN [۱۳].

حالی که از نظر خواص مکانیکی به دلیل چگالی اتصالات عرضی کم آن با مشکل (به دلیل عاملیت کم PAPI نسبت به N-100) مواجه می‌شود [۱۵].

خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی

پیش پلیمر پلی گلین مایع شفاف و زرد رنگی با انرژی و چگالی زیاد و T_g کم است. افزون بر این، حساسیت آن به قدری کم است که در مواد منفجره طبقه ۱ رده بندی می‌شود. پلی گلین انرژی محاسبه شده ۲۶۶۱ kJ/kg را دارد که از هر دو پیش پلیمر GAP و PolyNIMMO بیشتر است (به ترتیب ۲۵۰۰ و ۸۱۸ kJ/kg) [۱۶].

در مطالعه‌ای، سازگاری محمل پیرانتری پلی گلیسیدیل نیترات (PGN) با چند نرم کننده پیرانتری در پیشراندهای جامد با استفاده از گرماسنجی تفاضلی پویسی (DSC)، رئولوژی و روش نظریه تابع چگالی (DFT) بررسی شده است. این پنج نرم کننده پیرانتری شامل بیس (۲،۲-دی نیترو پروپیل) استال (BDNPA)، دی نیترو دی آزالکانها (DNDA-57)، ۱،۲،۴-بوتان تری آل تری نیترات (BTTN)، N-بوتیل-N'-N-نیتروکسی-اتیل) نیترامین (BuNENA) و دی اتیلن گلیکول دی نیترات (DEGDN) است. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) با افزودن ۲۰٪ وزنی از نرم کننده‌ها و آزمون DSC تعیین شده که در شکل ۷ نمودارهای مربوط به هر یک از آن‌ها مشاهده می‌شود [۱۷]. همچنین، گرانروی مخلوط محمل با نرم کننده‌ها مطالعه شده که در شکل ۸ اثر افزودن هر یک از این نرم کننده‌ها به PGN نشان داده شده است [۱۷].

به عنوان نتیجه، همان طور که از منحنی‌های شکل ۸ پیداست، بیشترین کاهش T_g به افزودن BuNENA (۵۳/۰۱°C) مربوط است. بیشترین کاهش گرانروی نیز به افزودن DEGDN مربوط

۱- روش Sanderson و همکاران: تهیه PGN چند عاملی دارای عاملیت بیشتر از ۳ با استفاده از الکل چند عاملی که عاملیت هیدروکسیل آن حداقل ۲ بود و پخت آن با دی ایزوسیانات آروماتیک انجام گرفت [۲].

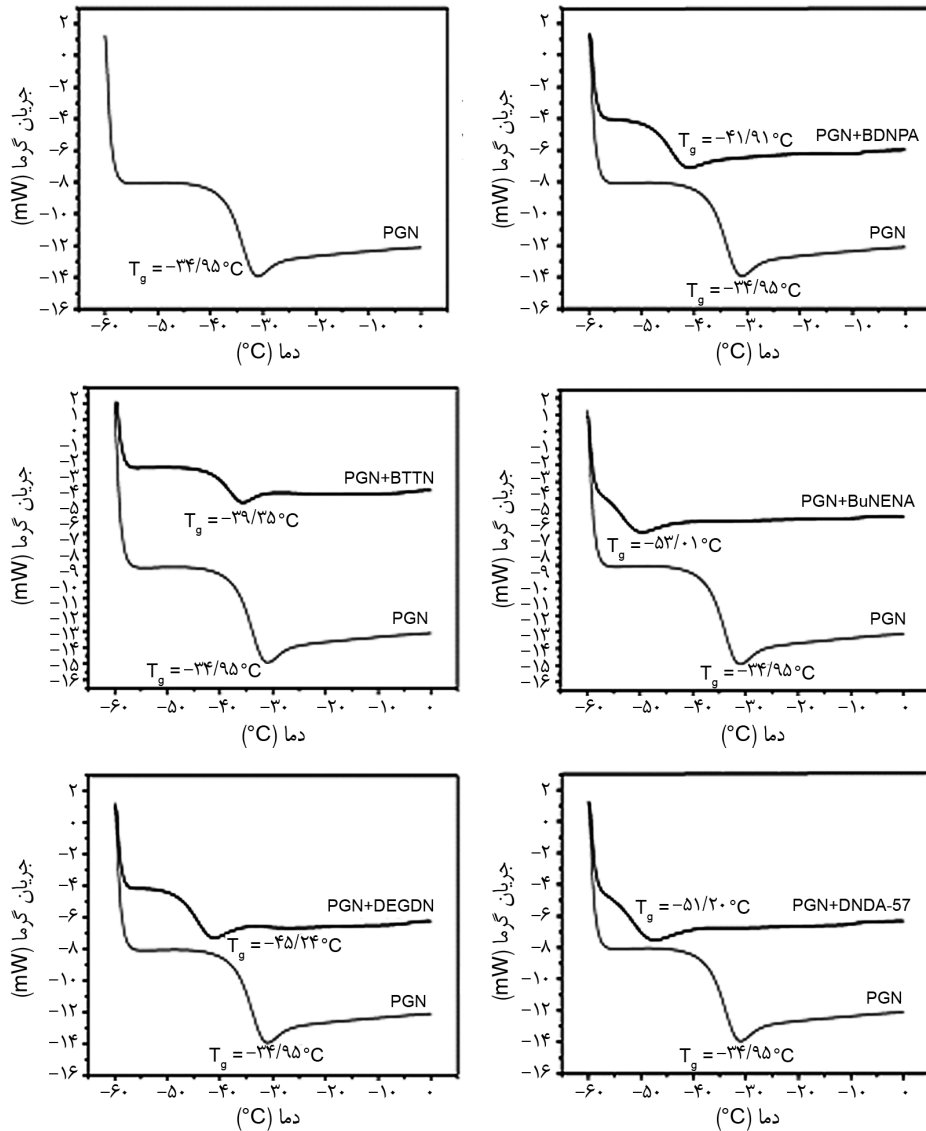
۲- روش Paul و همکاران: فرایند دو مرحله‌ای بوده که گروه‌های انتهایی با حذف نیترات استرهای مجاور و جایگزینی گروه‌های نیترات استر با گروه‌های هیدروکسیل با آبکافت کاتالیز شده با باز، اصلاح می‌شدند (شکل ۵) [۱۳].

۳- روش Paraskos و همکاران: روش Paul و همکاران را بهبود داده و اصلاح گروه انتهایی را در یک مرحله انجام دادند [۱۳].

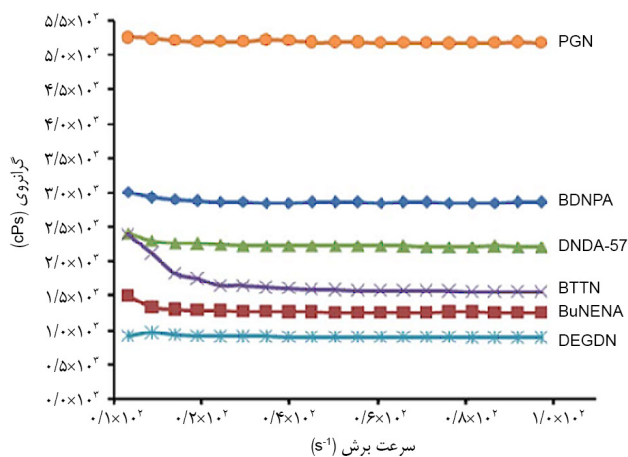
۴- روش شست و شو با محلول K_2CO_3 : چون روش Paul و Paraskos سرعت تولید گاز زیادی نشان داد، پژوهشگران این مشکل را نیز با شست و شو با K_2CO_3 ۵۰٪ و به دنبال آن شست و شو با K_2CO_3 ۱۰٪ و THF/H₂O پیش از پخت با ایزوسیانات حل کردند [۶].

آزمون‌های پیرشدگی نشان داده است، فن شست و شو با محلول KOH (شکل ۶) که تمام آن در یک مرحله انجام می‌گیرد، در پیش گیری از واپخت پلیمر موفقیت آمیز است [۱۳].

عامل پخت دی ایزوسیانات آروماتیک برای پخت PGN چند عاملی پایداری زیادی در برابر واپخت، به ویژه در دماهای زیاد ایجاد می‌کند [۱۴]. پخت PGN به عامل پخت ایزوسیاناتی نیز بستگی دارد. چرا که ماده تشکیل شده با پلی ایزوسیانات آلیفاتیک (مثل Desmodur N100) خواص مکانیکی خوبی نشان می‌دهد، اما از نظر پیرشدگی خوب نیست (با گذشت زمان واپخت رخ می‌دهد). ولی پلی ایزوسیانات آروماتیک، مانند پلی متیلن پروپیلن ایزوسیانات (PAPI) با PGN، پیرشدگی خوبی نشان می‌دهد. در



شکل ۷- منحنی‌های DSC دمای کم از PGN خالص و PGN مخلوط با نرم‌کننده‌های مختلف [۱۷].



شکل ۸- آزمون رویش سرعت برش PGN و PGN مخلوط با نرم‌کننده‌های مختلف (۲۰ درصد وزنی) [۱۷].

بوده که T_g مربوط به آن $-45/24^\circ\text{C}$ است. افزون بر این، بیشترین سازگاری با PGN نیز در DEGDN و BuNENA مشاهده شده است [۱۷].

معرفی و تاریخچه پیشراندهای بر پایه PGN

فرمول‌بندی‌های پیشراندهای کامپوزیتی دارای اجزایی از قبیل اکسندة نمک دی‌نیترامید، مثل آمونیوم دی‌نیترامید؛ محمل پرانرژی، نظیر پلیمرهای اکستان و اکسیران جایگزین شده پرانرژی؛ فلز واکنشگر، مانند آلومینیم و سایر اجزای متداول پیشرانده از قبیل عامل پخت و پایدارکننده هستند. فرمول‌بندی‌های پیشرانده مفید با کمترین دود یا دود کاهش‌یافته، ترجیحاً دارای فلز کمتر یا بدون فلز هستند [۵]. در جدول ۲، فرمول‌بندی متداول پیشرانده جامد

جدول ۲- اجزا و درصد وزنی یک پیشرانه متداول [۵].

| مقدار (%wt) | اجزا |
|-------------|----------------------|
| ۱۰-۳۵ | محمل پرانرژی |
| ۰-۲۵ | فلز واکنشگر |
| ۵۰-۷۰ | نمک دی نیترا مید |
| ۲-۵ | عامل پخت-پایدارکننده |

درج شده است.

در جدول ۳ عملکرد و چگالی پیشرانه‌های PGN برای حامل‌های پرتابه بزرگ با پیشرانه‌های شاتل فضایی استاندارد متشکل از

محمل‌های HTPB مقایسه شده است. همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده، ضربه (impulse) ویژه فرمول‌بندی‌های پیشرانه بر پایه PGN با مقدار اکسند کمتر تقریباً مشابه فرمول‌بندی HTPB/AP/Al است. مقدار کم اکسند، فرمول‌بندی‌های PGN را نسبت به محرک‌های خارجی بسیار غیرحساس می‌کند و به فراوری آن نیز کمک می‌کند [۲].

مقایسه دو پیشرانه جامد بر پایه دو پلیمر پرانرژی PGN و GAP در ادامه آمده است. در جدول ۴ ضربه ویژه، چگالی و چگالی I_{sp} نظری برای موتور فضایی پیشرانه PGN بدون نرم‌کننده و با محمل‌های پرانرژی مختلف در فشار ۱۴۷-۱۰۰۰ psi و همچنین پیشرانه جامد گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) ارائه شده است.

جدول ۳- ضربه‌های ویژه و چگالی‌های نظری برای فرمول‌بندی‌های پیشرانه بر پایه PGN در مقایسه با نوع متداول بر پایه HTPB [۲].

| HTPB:AP:Al (۱۲:۶۸:۲۰) | PGN:AN:HMX*:Al (۳۰:۴۸:۲۲) | PGN:AN:Al (۳۰:۵۰:۲۰) | ویژگی‌ها |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| ۲۶۵/۳ | ۲۶۴/۰ | ۲۵۹/۶ | ضربه ویژه، I_{sp} (s) |
| ۱/۸۸ | ۱/۷۷ | ۱/۷۴ | چگالی (g/cm^3) |

(*): AN:HMX برابر ۳:۱

جدول ۴- عملکرد نظری پیشرانه‌های موتور فضایی PGN و GAP [۱۸].

| چگالی | | I_{sp} (lb.s/lb)* | مقدار (%) | | | نوع پیشرانه |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------|----|------|-------------|
| I_{sp} (lb/s.in ³) | (lb/in ³) | | B | AN | محمل | |
| ۱۳/۱۰ | ۰/۰۵۷۳ | ۲۲۸/۴ | ۲ | ۵۸ | ۴۰ | PGN |
| ۱۳/۳۷ | ۰/۰۵۸۰ | ۲۳۰/۶ | ۲ | ۶۳ | ۳۵ | |
| ۱۳/۶۵ | ۰/۰۵۸۶ | ۲۳۲/۹ | ۲ | ۶۸ | ۳۰ | |
| ۱۳/۸۸ | ۰/۰۵۹۲ | ۲۳۴/۵ | ۲ | ۷۳ | ۲۵ | |
| ۱۴/۱۵ | ۰/۰۵۹۹ | ۲۳۶/۳ | ۲ | ۷۸ | ۲۰ | |
| ۱۴/۲۷ | ۰/۰۶۰۲ | ۲۳۷/۰ | ۲ | ۸۱ | ۱۷ | |
| ۱۴/۳۰ | ۰/۰۶۰۶ | ۲۳۶/۱۰ | ۲ | ۸۳ | ۱۵ | |
| ۱۲/۰۰ | ۰/۰۵۵۴ | ۲۱۶/۶ | ۲ | ۵۸ | ۴۰ | GAP |
| ۱۲/۴۴ | ۰/۰۵۶۳ | ۲۲۱/۰ | ۲ | ۶۳ | ۳۵ | |
| ۱۲/۸۹ | ۰/۰۵۷۱ | ۲۲۵/۷ | ۲ | ۶۸ | ۳۰ | |
| ۱۳/۳۲ | ۰/۰۵۸۰ | ۲۲۹/۷ | ۲ | ۷۳ | ۲۵ | |
| ۱۳/۷۸ | ۰/۰۵۹۰ | ۲۳۳/۶ | ۲ | ۷۸ | ۲۰ | |
| ۱۴/۱۸ | ۰/۰۶۰۰ | ۲۳۶/۳ | ۲ | ۸۳ | ۱۵ | |

(*): در فشار ۱۴۷-۱۰۰۰ psi

پیشراندهای جامد حامل پرتابه بزرگ بر پایه محمل پلی گلین، اکسند آمونیوم نترات و مقدار کمی آلومینیم یا بور با عملکرد بهینه و بارپذیری جامد کم و نیز محمل پلی گلین، اکسند آمونیوم نترات و سوخت آلومینیم یا منیزیم در منابع گزارش شده است. این فرمول بندی های پیشراندهای جامد هیچ گونه HCl یا یون کلرید در گازهای خروجی تولید نمی کنند و دوست دار محیط زیست به شمار می آیند. به طور مشابه، پیشراندهای جامد با عملکرد زیاد و دارای محمل پلی گلین، اکسند آمونیوم پرکلرات و سوخت بریلیم-بریلیم هیدرید که به وجود نرم کننده نیاز ندارد و عملکرد بهینه ای را با بارپذیری جامد کم نشان می دهند، برای حامل های پرتابه فضایی گزارش شده اند [۴].

فرمول بندی و فرایند تولید پیشراندهای بر پایه PGN

در مطالعه پیشراندهای جامد بر پایه نمک های دی نیترا مید و محمل پراثری، فرمول بندی پیشرانده کامپوزیتی بر پایه PGN با ۷۲٪ جامد تهیه شده که اجزای آن در جدول ۵ بیان شده است [۵]. در این فرمول بندی، عامل پخت و پایدارکننده شامل ۰/۴٪ N-متیل-p-نیتروآنیلین (MNA) به عنوان NO_x زدا، ۳/۱۱٪ Desmodur N100 عامل پخت پلی ایزوسیاناتی تهیه شده از Mobay، ۰/۰۵٪ N,N',N'-ترامتیل-۸،۱-نفتالن دی آمین، تهیه شده از Aldrich/ به عنوان اسیدزدا و ۰/۰۰۵٪ TPB (تری فنیل بیسموت) به عنوان کاتالیزگر پخت است [۵].

MNA، PGN و اسیدزدا در یک ظرف با همزن گرم (۵۰°C) افزوده می شوند و به مدت ۱۰ min با سرعت کم مخلوط می شوند.

جدول ۵- اجزای یک فرمول بندی پیشرانده جامد بر پایه PGN [۵].

| مقدار (wt%) | اجزا |
|-------------|----------------------|
| ۲۴/۴ | PGN |
| ۱۳ | AL (۳۰ μm) |
| ۵۹ | ADN |
| ۳/۶ | عامل پخت-پایدارکننده |

محمل در پیشرانده PGN شامل پیش پلیمر PGN و عوامل پخت (N-100/HMDI) (۵۰:۵۰) است. هر فرمول بندی شامل ذرات اکسند و ۲٪ وزنی ذرات بور است [۱۸].

داده ها نشان می دهد، پیشرانده PGN در بازه بارپذیری جامد ۸۲/۸۳٪ بهینه می شود. پیشراندهای PGN تمیز (بدون گاز سمی مانند کلر)، ضربه ویژه بیشتری در بارپذیری جامد کمتر تولید کرده و چگالی I_{sp} بهتری از پیشراندهای GAP متناظر ارائه می کنند [۱۸].

کاربردهای مونومر، پلیمر و پیشرانده بر پایه PGN

مونومر گلیسیدیل نترات نیز می تواند با سایر مونومرها از قبیل بوتادیان یا کاپرولاکتون کوپلیمر شده و به منظور کاربردهای محملی در پیشراندها استفاده شود [۱۹،۲۰]. همچنین از پلی گلیسیدیل نترات با وزن مولکولی کم یا اولیگومر گلیسیدیل نترات به عنوان نرم کننده در برخی از فرمول بندی های مربوط به پیشراندها و مواد منفجره پلاستیکی نیز استفاده می شود [۲۱،۲۲].

دسته ای از موتورهای فضایی تمیز و کارآمد مولد گاز و همچنین

جدول ۶- محاسبات عملکرد نظری با استفاده از کد گرماشیمیایی ناسا [۵].

| Ex. 5 | Ex. 4 | Ex. 3 | Ex. 2 | Ex. 1 | اجزا |
|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------------------|
| ۱۳/۰۰ | ۱۳/۰۰ | ۱۸/۰۰ | ۵/۰۰ | ۱۳/۰۰ | Al |
| ۰ | ۱۴/۷۵ | ۰ | ۰ | ۰ | AP |
| ۲۰/۰۰ | ۰ | ۰ | ۰ | ۰ | AN |
| ۳۹/۰۰ | ۴۴/۲۵ | ۵۴/۰۰ | ۶۷/۰۰ | ۵۹/۰۰ | ADN |
| ۲۸/۰۰ | ۲۸/۰۰ | ۲۸/۰۰ | ۲۸/۰۰ | ۲۸/۰۰ | محمل-عامل پخت |
| Ex. 5 | Ex. 4 | Ex. 3 | Ex. 2 | Ex. 1 | خواص |
| ۰/۰۶۲۲ | ۰/۰۶۳۵ | ۰/۰۶۳۸ | ۰/۰۶۱۲ | ۰/۰۶۲۸ | چگالی (lb/in ³) |
| +۳/۰۶ | +۵/۷۰ | +۹/۱۵ | +۴/۱۷ | +۸/۲۴ | ΔI _{sp} (s) |
| -۰/۳۵ | +۰/۱۹ | +۰/۵۰ | -۰/۵۸ | +۰/۱۴ | چگالی ΔI _{sp} |
| ۳۱۰۰ | ۳۲۷۲ | ۳۴۱۰ | ۲۹۹۷ | ۳۲۶۳ | دمای شعله (°C) |
| ۰ | ۴/۴۹ | ۰ | ۰ | ۰ | مقدار HCl خروجی (%) |

ΔI_{sp} با یک فرمول بندی پیشرانده AP کامپوزیتی تولید شده، مقایسه شده است (۱۶٪ Al).

جدول ۷- پیشرانه ADN در مقایسه با پیشرانه‌های کامپوزیتی متداول طبقه ۱،۳ [۵].

| PBAN | HTPB | PGN | محمل |
|---------|---------|---------|--|
| AP ۷۰ | AP ۶۸,۹ | ADN ۵۹ | اکسنده (%wt) |
| Al ۱۶ | Al ۱۹ | Al ۱۳ | سوخت (%wt) |
| ۸۶ | ۸۸ | ۷۲ | جامد کل (%) |
| ۰/۰۶۴۰۸ | ۰/۰۶۵۱۸ | ۰/۰۶۲۷۶ | چگالی (lb/in ³) |
| ۲۸۵/۲۹ | ۲۸۷/۲۳ | ۲۹۳/۵۳ | (s) I _{sp} |
| ۳۶/۳۴ | ۳۷/۰۵ | ۳۶/۸۱ | (چگالی) (I _{sp}) ^{۰/۷۵} |
| ۳۱۵۴ | ۳۲۹۰ | ۳۲۶۲ | دمای شعله (°C) |
| ۰/۳۰ | ۰/۳۵ | ۰/۲۵ | Al ₂ O ₃ (خروجی)، کسر جرمی |

به اصطکاک اندکی بیشتر از نوع پیشرانه جامد طبقه ۱،۳ بود [۵].

نتیجه گیری

به طور کلی، استفاده از محمل‌های پرانرژی به منظور افزایش کارایی در پیشرانه‌های جامد مقوله اجتناب‌ناپذیری است. برای پلیمرهای پرانرژی به منظور کاربردهای محملی، مجموعه‌ای از الزامات خاص از قبیل گرانی کمی، دمای انتقال شیشه‌ای کم، سازگاری با اجزای جامد افزوده شده، بارپذیری جامد و سطح انرژی خروجی حاصل از احتراق زیاد، نیاز است. پیشرانه ایده‌آل فقط دارای دو جزء اکسنده و سوخت است، اما برای نگه‌داری این اجزا در کنار یکدیگر باید از یک ماده پلیمری به عنوان محمل استفاده کرد. اگر این ماده پلیمری پرانرژی باشد، سوختن آن نیز باعث تقویت عملکرد پیشرانه می‌شود. PGN در بین پلیمرهای پرانرژی مطرح برای کاربردهای محملی دارای بیشترین انرژی است. بر اساس منابع، تاکنون چند نمونه از پیشرانه جامد بر پایه این پلیمر تهیه و آزمایش شده که نتایج عملکردی و ایمنی مطلوبی به دست آمده است. این پلیمر برای کاربرد محملی عاری از عیب نیست، اما برای مشکلاتی مثل T_g، افزودن نرم‌کننده پرانرژی و بازگشت پخت آن شست‌وشو با محلول K₂CO₃ و THF/H₂O ارائه شده است که بسیار موثر هستند. از مزایای این نوع پیشرانه می‌توان به عملکرد (I_{sp}) زیاد، حساسیت کمتر به دلیل سطح بارپذیری کمتر و هم‌زمان بدون کاهش عملکرد در مقایسه با پیشرانه‌های متناظر بر پایه پلیمر خنثی، ماده اولیه ارزان و روش تهیه نه‌چندان پیچیده، اشاره کرد. بر اساس مشاهدات انجام گرفته به نظر می‌رسد، برتری پلی‌گلین در زمینه پلیمرهای پرانرژی اثبات خواهد شد.

آلومینیم افزوده شده و با سرعت کم برای ۵ min مخلوط می‌شود. ADN در سه دوره در طول بازه ۳۰ min افزوده می‌شود. سپس همه اجزا برای ۱۰ min دیگر در شرایط خلأ مخلوط می‌شوند. در نهایت، عامل پخت ایزوسیاناتی و TPB افزوده شده و اختلاط با سرعت کم برای ۱۰ min دیگر ادامه می‌یابد. پیشرانه ریخته‌گری شده و در دمای ۵۰°C به مدت ۶ روز پخت می‌شود [۵].

محاسبات عملکرد نظری پنج نمونه مختلف از این پیشرانه‌ها با درصد‌های متفاوت اکسنده با استفاده از کد گرماشیمیایی در جدول ۶ ارائه شده است [۵]. کد گرماشیمیایی نوعی کد رایانه‌ای است که در آن برخی از اطلاعات گرماشیمیایی مواد اولیه وارد شده و برخی داده‌های خروجی مثل I_{sp} حاصل می‌شود.

داده‌های جدول ۶ نشان می‌دهد، ADN را می‌توان به‌طور کامل یا تا حدی با AP به‌عنوان اکسنده در فرمول‌بندی‌های پیشرانه بدون فداکردن زیاد عملکرد آن، حتی در بارپذیری فلز کم، جایگزین کرد. اندکی کاهش در چگالی وجود دارد، اما افزایش درخورد توجه I_{sp} آن را جبران می‌کند. به‌ویژه، مقدار HCl در محصولات خروجی پیشرانه می‌تواند محدود یا به‌طور اساسی کاهش یابد. در فرمول‌بندی با دود کاهش یافته (Ex₂)، ۵٪ Al، همان‌طور که انتظار می‌رود، عملکرد کمتری نسبت به فرمول‌بندی با فلز زیاد ارائه می‌دهد، اما انرژی این دسته از پیشرانه‌ها بسیار خوب است [۵]. مقایسه تولید انرژی پیشرانه دارای مخلوط ADN و PGN با پیشرانه‌های اکسنده با AP دارای جامد زیاد در جدول ۷ نشان داده شده است [۵]. آزمون‌های ایمنی این پیشرانه مرکب به دلیل محمل قطبی، هیچ‌گونه حساسیت ESD (تخلیه الکتروستاتیکی) نشان نمی‌دهد. حساسیت به ضربه پیشرانه جامد مطابق با طبقه‌بندی سازمان ملل از طبقه ۱،۳ (غیرمنفجره) بود. در حالی که حساسیت

مراجع

1. Astuti E., Supranto S., Rochmadi R., Prasetya A., Strom K., and Andersson B., Kinetic Modeling of Nitration of Glycerol, *Mod. Appl. Sci.*, **8**, 78-86, 2014.
2. Ang H.G. and Pisharath S., *Energetic Polymers*, John Wiley and Sons, New York, Chap. 1-3, 2012.
3. Manu S.K., *Glycidyl Azide Polymer GAP as a High Energy Polymeric Binder for Composite Solid Propellant Applications*, Ph.D. Thesis, Mahatma Gandhi University, 2014.
4. Agrawal J.P., *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, John Wiley and Sons, New York, Chap. 4, 2010.
5. Hinshaw C.J., Wardle R.B., and Highsmith T.K., Propellant Formulations Based on Dinitramide Salts and Energetic Binders, *US Pat. 5,741,998*, 1998.
6. Provas A., Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations- A Review of Recent Advances, Defence Science and Technology Organisation Melbourne, DSTO-TR-0966, Australia, 2000.
7. Willer R., Stern A.G., and Day R.S., Polyglycidyl Nitrate Plasticizers, *US Pat. 5,380,777*, 1995.
8. Provas A., Characterisation and Polymerisation Studies of Energetic Binders, Defence Science and Technology Organisation Victoria, DSTO-TR-1171, Australia, 2001.
9. Colclough M.E., Desai H., Millar R.W., Paul N.C., Stewart M.J., and Golding P., Energetic Polymers as Binders in Composite Propellants and Explosives, *Polym. Adv. Technol.*, **5**, 554-560, 1994.
10. Haji Ghasem A., Kabiri K., and Zohurian-Mehr M.J., Glycerol as a Versatile Raw Material, *Polymerization (Persian)*, **3**, 12-26, 2013.
11. Desai H., Cunliffe A., Lewis T., Millar R., Paul N., Stewart M., and Amass A.J., Synthesis of Narrow Molecular Weight α,ω -hydroxy Telechelic Poly(glycidyl nitrate) and Estimation of Theoretical Heat of Explosion, *Polymer*, **37**, 3471-3476, 1996.
12. Astuti E., Supranto R., and Prasetya A., A Thermodynamic Study of Parameters That Affect the Nitration of Glycerol with Nitric Acid, *Int. J. Chem.*, **9**, 937-940, 2015.
13. Paraskos A.J., Dewey M.A., and Edwards W., One Pot Procedure for Poly(glycidyl nitrate) End Modification, *US Pat. 7,714,078*, 2010.
14. Sanderson A.J. and Martins L.J., Process for Making Stable Cured Poly(glycidyl nitrate), *US Pat. 6,730,181*, 2004.
15. Paraskos A.J., Sanderson A.J., and Cannizzo L.F., Polymerization of Glycidyl Nitrate via Catalysis with $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$: Compatibility with the Activated Monomer (AM) Mechanism, *IM/EM Technical Symposium*, 15-17 November, San Francisco, 2004.
16. Anoop N. and Sreekumar K., *Energetic Polymers*, Ph.D. Thesis, Cochin University of Science and Technology, India, 2013.
17. Shee S.K., Reddy S.T., Athar J., Sikder A.K., Talawar M., Banerjee S., and Khan M.A.S., Probing the Compatibility of Energetic Binder Poly-glycidyl Nitrate with Energetic Plasticizers: Thermal, Rheological and DFT Studies, *RSC Adv.*, **5**, 101297-101308, 2015.
18. Willer R.L. and McGrath D.K., Clean Space Motor/gas Generator Solid Propellants, *US Pat 5,591,936*, 1997.
19. Ghorbani M. and Bayat Y., Synthesis and Characterization of Hydroxyl-terminated Triblock Copolymer of Poly (glycidyl nitrate-block-butadiene-block-glycidyl nitrate) as Potential Energetic Binder, *Polym. Sci. Ser. B Polym. Chem.*, **57**, 654-658, 2015.
20. Bayat Y., Razaghi Moghaddam A., Ghorbani M., Ghadiri A., Mossahebi Mohammadi M., and Dehghani H., Synthesis of Tri-Block Polycaprolactone-Poly Glycidyl Nitrate Polycaprolactone as Polyol Propellant Binder, *J. Energ. Mater. (Persian)*, **10**, 25-34, 2015.
21. Provas A., Characterisation and Binder Studies of the Energetic Plasticiser-glyc oligomer, Defence Science and Technology Organisation Salisbury, DSTO-TR-1422, Australia, 2003.
22. Zhang Z., Luo N., Wang Z., and Luo Y., Polyglycidyl Nitrate (PGN)-based Energetic Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Bonding Functions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 2015, DOI: 10.1002/APP.42026.