

# روش تهیه پلیمر پرانرژی پلی گلیسیدیل نیترات و خواص پیشرانده جامد

## مرکب برپایه آن

الیاس رحمانی<sup>۱</sup>، محمدعلی دهنوی<sup>۲\*</sup>

۱، ۲- تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی (مرکز علم و فناوری موسم)

mdehnavi@ihu.ac.ir

### چکیده

در تلاش برای افزایش انرژی فرمولاسیون‌های پیشرانده و مواد منفجره، محمل‌های پرانرژی مختلفی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. پیش پلیمر نیترات استری PGN (پلی گلیسیدیل نیترات) یک پیش پلیمر پرانرژی است که به عنوان محمل در فرمولاسیون‌های پیشرانده و مواد منفجره به کار می‌رود. PGN در بین پلیمرهای پرانرژی پرانرژی‌ترین پلیمر است. سه مرحله تهیه PGN از گلیسرول، نیتراسیون، حلقه‌ای شدن و پلیمره شدن هستند. گلیسرول محصول جانبی صنعت بیودیزل است که قبل از استفاده به عنوان واکنشگر نیاز به خالص سازی دارد. در این مقاله روش‌های مختلف تهیه PGN مورد بررسی قرار گرفته و روش‌های بهینه توضیح داده شده‌اند. سازگاری PGN با مواد پرانرژی در پیشرانده‌ها یا مواد منفجره مهمترین ویژگی بارز PGN در کاربردهای عملی است. PGN با نرم کننده‌های پرانرژی سازگار است. از این رو بیشترین کاهش دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) با افزودن نرم کننده پرانرژی BuNENA و بیشترین افزایش در رفتار جریانی (کاهش گرانروی) با افزودن نرم کننده پرانرژی DEGDN مشاهده شدند. PGN پخت شده به خاطر نزدیکی گروه‌های هیدروکسیل انتهایی پلیمر به گروه‌های نیترات استر در دمای اتاق متحمل تجزیه خودبخودی یا بازگشت-پخت (به دلیل شکستگی زنجیر) می‌شود. کارهای تحقیقاتی پیشین نشان داده است که موثرترین راه حذف بازگشت-پخت PGN اصلاح گروه انتهایی PGN با پتاسیم کربنات است. در این مقاله فرمولاسیون‌های مختلف از پیشرانده‌های برپایه PGN بررسی و برتری‌های خواص احتراقی، بالستیکی و مکانیکی آن در مقایسه با پیشرانده‌های متداول بیان شده است. در نهایت فرمولاسیون، نحوه اختلاط و روش تهیه یک پیشرانده مطلوب برپایه PGN ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی: پلی گلیسیدیل نیترات، PGN، پیش پلیمر پرانرژی، تهیه PGN، بازگشت-پخت

# **Preparation method of polyglycidyl nitrate (PGN) energetic polymer and properties of its based composite solid propellant**

Elyas Rahmani<sup>1</sup>, Mohammad Ali Dehnavi<sup>2\*</sup>

1, 2- Chemical Engineering Group, Faculty of Engineering, Comprehensive University of  
Imam Hossein, Tehran, Iran

mdehnavi@ihu.ac.ir

## **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 PGN (polyglycidyl nitrate) 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 preparation of PGN from glycerol are nitration, cyclization and polymerization. Glycerol is by-product of biodiesel industry that needs purification before using as reactant. In this paper various preparation methods of PGN have been investigated and optimum methods have been explained. 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 undergo 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 investigated 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.

Keywords: Polyglycidyl nitrate, PGN, energetic prepolymer, PGN preparation, de-curing

## ۱- مقدمه

پلی گلیسیدیل نیترات<sup>۱</sup> (PGN) یک پیش‌پلیمر پرانرژی است که به عنوان محمل و نرم‌کننده در فرمولاسیون پیش‌رانه‌ها و مواد منفجره استفاده می‌شود. PGN پرانرژی‌ترین پیش‌پلیمر در بین پیش‌پلیمرهای مورد استفاده به عنوان بایندر می‌باشد. سه مرحله‌ی تهیه PGN از گلیسرول، شامل نیتراسیون، حلقه‌ای شدن<sup>۲</sup> و پلیمره شدن می‌باشند. گلیسرول محصول فرعی صنعت بیودیزل می‌باشد که قبل از استفاده به عنوان واکنشگر نیاز به خالص‌سازی دارد. تهیه PGN یک فرآیند جایگزین برای افزایش ارزش اقتصادی صنعت بیودیزل می‌باشد [۱].

با ظهور و بروز خانواده پیش‌رانه‌های مرکب در سال ۱۹۴۷، پیش‌پلیمرهای پرانرژی خاتمه یافته با گروه هیدروکسیل به عنوان ماده اولیه برای پیش‌رانه‌ها و مواد منفجره مورد بررسی قرار گرفتند. در این دسته، پلیمرهای مونومر گلیسیدیل نیترات (GN یا GLYN) اولین پلیمرهایی بودند که توسط تلن<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۱۹۵۰ در مرکز جنگ افزارهای نیروی دریایی<sup>۴</sup> آمریکا مورد بررسی قرار گرفت. هرچند که استفاده از پلی‌گلین به عنوان محمل پرانرژی به خاطر خطرات شیمیایی در سنتز GN، به مدت ۴۰ سال به تأخیر افتاد [۲].

انرژی خروجی هیدروکربن‌ها را می‌توان با افزودن گروه‌های N، NQ، NO<sub>2</sub> یا NO<sub>3</sub> در مولکول بهبود داد. یکی از این هیدروکربن‌ها پلی گلیسیدیل نیترات (PGN) می‌باشد. با جایگزینی هیدروژن با گروه‌های پرانرژی مانند آزیدو، نیترو، نیتراتو و نیتروآمینو در مولکول، انرژی پیوندی ماده کاهش پیدا می‌کند و در حین احتراق این ترکیبات، مقدار زیادی انرژی با تشکیل نیتروژن آزاد می‌شود. مهمترین هیدروکربن‌های توسعه یافته در این زمینه شامل پلیمر گلیسیدیل آزید<sup>۵</sup> (GAP)، پلی ۳-۳ بیس (آزیدومتیل) اکستان<sup>۶</sup> poly(BAMO)، پلی گلیسیدیل نیترات<sup>۷</sup> poly(GLYN)، پلی نیتراتو متیل متیل اکستان<sup>۸</sup> poly(NIMMO) و پلی آزیدو متیل متیل اکستان<sup>۹</sup> poly(AMMO) می‌باشند [۳].

<sup>1</sup> Poly glycidyl nitrate

<sup>2</sup> Cyclization

<sup>3</sup> Thelen

<sup>4</sup> Naval warfare center

<sup>5</sup> Glycidyl azid polymer

<sup>6</sup> Poly 3,3-bisazidomethyl oxetane

<sup>7</sup> Poly glycidyl nitrate

<sup>8</sup> Poly nitratomethyl methyl oxetane

<sup>9</sup> Poly azidomethyl methyl oxetane

عبارت پلیمرهای پرانرژی اشاره به حضور گروه‌های عاملی پرانرژی<sup>۱</sup> از قبیل فلونورو (F)، نیترو ( $-\text{NO}_2$ )، نیترات ( $-\text{NO}_3$ ) یا آزید ( $-\text{N}_3$ ) در ساختار مولکولی محمل دارد. دو دیدگاه: (۱) پلیمره کردن یک مونومر پرانرژی و (۲) وارد کردن گروه‌های پرانرژی به ساختار یک پلیمر خنثی (غیرپرانرژی)، برای سنتز پلیمرهای پرانرژی وجود دارد. دیدگاه اول برای سنتز پلی اکستان‌های پرانرژی مثل poly(BAMO)، poly(NIMMO) و poly(GLYN) به کار می‌رود و دیدگاه دوم برای سنتز GAP و NHTPB<sup>۲</sup> استفاده می‌شود [۴].

نوع کلی از پلیمرهای اکسیران<sup>۳</sup> جایگزین شده با گروه‌های پرانرژی با فرمول مولکولی شکل ۱ نشان داده شده است [۵].

شکل ۱

X می‌تواند  $\text{NO}_2$  یا  $\text{N}_3$  باشد که به ترتیب، پلی گلیسیدیل نیترات (PGN) و پلیمر گلیسیدیل آزید (GAP) دو پلیمر اکسیران ارجح می‌باشند [۵].

## ۲- رزین پلی گلیسیدیل نیترات (PGN)

### ۱-۲- معرفی

پلی گلیسیدیل نیترات (PGN) اولین پیش پلیمر پرانرژی برای کاربردهای محملی بود که مورد بررسی قرار گرفت [۲]. پلی گلین یک مایع زرد کم رنگ می‌باشد که می‌تواند با ایزوسیانات‌ها پیوندهای عرضی ایجاد کرده و تبدیل به ماده‌ای لاستیکی شود. این پلیمر چگالی بالا، انرژی بالا و آسیب‌پذیری کمی در هر دو فرمولاسیون‌های پیش‌رانده و مواد منفجره نشان می‌دهد [۴]. گلیسیدیل نیترات (گلین) با نیتراسیون گلیسیدول تهیه می‌شود و به منظور دستیابی به پیش پلیمر با گروه هیدروکسیل انتهایی، پلیمره می‌شود. اتصال عرضی یورتان با ایزوسیانات‌ها منجر به لاستیک پخت شده پلی گلین می‌شود که همین استفاده از کلمه «پلی گلین» هم برای پیش پلیمر و هم برای لاستیک پخت شده باعث ایجاد کمی سردرگمی می‌شود (شکل ۲) [۶].

شکل ۲

<sup>1</sup> Explosophure

<sup>2</sup> Nitrated hydroxyl terminated polybutadiene

<sup>3</sup> Oxirane polymers

PGN به دلیل واکنشگر ارزان مورد استفاده در سنتز و طرح سنتز ساده، در مقایسه با GAP، برای تولید ارزان تر می باشد [۷].

در یک مطالعه بر روی محمل های پرانرژی شامل: polyNIMMO دو عاملی (PP670)، polyNIMMO سه عاملی (PP650)، پلی گلین دو عاملی، پلیمرهای GAP دو عاملی، XL GAP (یک بازه وزن مولکولی استاندارد، ۲۲۷۹ g/mol)، GAP LMW (نوع دیگر GAP با وزن مولکولی پایین  $M_n$ ، ۷۰۲ g/mol) و یک نوع GAP شاخه دار ( $M_n$  ۴۳۶۰)، چگالی و وزن مولکولی چند محمل اندازه گیری شده و مورد مقایسه قرار گرفته است. چگالی با یک اولتراپیکنومتر هلیوم<sup>۱</sup> ثبت شده که نتایج در

داده های پیش نشده

جدول ۱ نشان داده شده است. جالب است که رابطه ساختار-خواص<sup>۲</sup> بین پلی اترها (polyNIMMO و پلی گلین) نشان داده که پلی گلین چگالی بالاتری نسبت به polyNIMMO (۱/۴۱ نسبت به ۱/۲۵ g/cm<sup>۳</sup>) دارد. چگالی بالاتر همراه با انرژی خروجی بالاتر برای پلی گلین نسبت به polyNIMMO (۲۶۶۱ kJ kg<sup>-۱</sup> در برابر ۸۱۸ kJ kg<sup>-۱</sup>) است. چگالی و

<sup>۱</sup> Helium ultrapycnometer

<sup>۲</sup> Property-structure

انرژی خروجی بالا پلی گلین را تبدیل به یک گزینه مطلوب در سیستم‌های محملی پرانرژی در مقایسه با GAP یا polyNIMMO کرده است [۸].

جدول ۱

## ۲-۲- روش‌های تهیه PGN

برای تهیه یک پلیمر ابتدا می‌بایست مونومر اولیه تهیه شده و سپس پلیمره شود. در ادامه ابتدا روش‌های مختلف تهیه مونومر GN و سپس پلیمره کردن آن به PGN ارائه شده است.

به طور خلاصه چند مورد از روش‌های تهیه مونومر GN ارائه می‌شود:

۱- نیتراسیون گلیسیدول: این روش شامل تهیه GN با نیتراسیون گلیسیدول با استفاده از یک مخلوط نیتروکننده خطرناک شامل استیک انیدرید و نیتریک اسید ۹۵٪ است [۲].

۲- استفاده از  $N_2O_5$ : استفاده از دی‌نیتروژن پنتوکسید ( $N_2O_5$ ) به عنوان عامل نیتراکننده و ایجاد یک فرآیند ایمن برای تهیه محلول مونومر GN از گلیسیدول با بازدهی و خلوص بالا [۹].

۳- روش بدون نیاز به خالص‌سازی: یک روش جدید برای سنتز GN که توسط ای‌تی‌کی تیوکول<sup>۱</sup> ارائه شد و به تکنیک‌های تقطیر و تبخیر قبل از پلیمره کردن GN نیازی ندارد (شکل ۳) [۲].

شکل ۳

در فرآیند بیودیزل، گلیسرول (گلیسرین) به عنوان محصول جانبی با بازده ۱۰٪ تهیه می‌شود. گلیسرول (۱، ۲، ۳- پروپان تری‌ال) مایعی گرانبه، بی‌بو و بی‌رنگ با مزه‌ای شیرین است. این ماده با مواد شیمیایی بسیاری سازگار بوده و آثار زیست‌محیطی منفی تا به حال از آن گزارش نشده است [۱۰].

در اینجا مختصری از چند روش پلیمره شدن GN به PGN ارائه شده است.

۱- باز شدن حلقه کاتیونی: پلیمره کردن GN به PGN با روش پلیمره کردن باز شدن حلقه کاتیونی در حضور کاتالیست اسیدی و آغازگر الکلی چند عاملی (پلی‌ال) حاصل می‌شود (شکل ۴) [۲].

<sup>۱</sup> ATK Thiokol

۲- سازوکار مونومر فعال شده<sup>۱</sup> (AMM): مکانیسمی که احتمال می‌رود پلیمره کردن PGN از آن طریق باشد و نام خود را از مونومر پروتون‌دار شده‌ای می‌گیرد که پس از هر مرحله انتشار موفقیت آمیز دوباره تولید می‌شود [۱۱].

۳- مکانیسم انتهای زنجیر فعال<sup>۲</sup> (ACE): در این مکانیسم نیز مونومر پروتون‌دار شده تولید می‌شود اما شرایط به گونه‌ای است که آن با مونومر دیگری واکنش می‌دهد [۱۱].

بر اساس مطالعات ترمودینامیکی، پارامترهای موثر در تبدیل هر چه بیشتر گلیسرین به ۱، ۳-دی نیتروگلیسرین، نسبت مولی نیتریک اسید به گلیسرین، دمای واکنش، نسبت مولی گلیسرین به دی کلرومتان و فشار می‌باشند [۱۲]. در روش تهیه GN ارائه شده توسط تیوکول، نیتروگلیسرین و دی نیتروگلیسرین تشکیل شده به عنوان محصولات جانبی در طول مرحله نیتراسیون، می‌توانند وارد مرحله پلیمره کردن GN شوند و به عنوان ذرات پرانرژی در کنار PGN ابقا شوند. پلیمره کردن GN به PGN با روش پلیمره کردن باز شدن حلقه کاتیونی در حضور کاتالیست اسیدی و آغازگر الکلی چند عاملی (پلی‌ال) حاصل می‌شود (شکل ۴) [۲].

شکل ۴

فرآیند با مکانیسم مونومر فعال شده (AMM) در مقایسه با مکانیسم انتهای زنجیر فعال (ACE) بیشتر تحت کنترل می‌باشد. بنابراین AMM نسبت به ACE در سنتز پلیمرهای پرانرژی برای کاربردهای محملی مکانیسم ارجحی می‌باشد [۲]. مشابه پلیمرهای آزیدو، PGN با گروه هیدروکسیل انتهایی، از طریق واکنش این گروه‌ها با پلی‌ایزوسیانات‌های آروماتیک یا آلیفاتیک به یک محمل پلی‌یورتانی پرانرژی تبدیل می‌شود. با این وجود PGN پخت شده در دمای اتاق به خاطر نزدیکی گروه‌های هیدروکسیل انتهایی پلیمر به گروه‌های نترات استر متحمل تجزیه خودبخودی<sup>۳</sup> یا بازگشت-پخت<sup>۴</sup> (به سبب گسستگی زنجیره‌ها) می‌شوند (شکل ۵) [۲].

شکل ۵

<sup>1</sup> Activated monomer mechanism

<sup>2</sup> Active chain end

<sup>3</sup> Self-decomposition

<sup>4</sup> De-curing

پخت PGN بنا به دلایلی که در ادامه آمده دارای مشکلاتی است که برای حل این مشکلات راه‌هایی پیشنهاد شده که خلاصه‌ای از آن‌ها در اینجا ارائه شده است.

۱- روش سندرسون<sup>۱</sup> و همکارانش: تهیه PGN چند عاملی دارای عاملیت بیشتر از ۳ با استفاده از الکل چند عاملی که عاملیت هیدروکسیل آن حداقل دو بود و پخت آن با دی‌ایزوسیانات آروماتیک انجام گرفت [۲].

۲- روش پائول<sup>۲</sup> و همکارانش: یک فرآیند دو مرحله‌ای را مطرح کردند که گروه‌های انتهایی را با حذف نیترات استر-های مجاور و جایگزینی گروه‌های نیترات استر با گروه‌های هیدروکسیل به وسیله آبکافت کاتالیز شده با باز، مورد اصلاح قرار می‌دهد (شکل ۵) [۱۳].

۳- روش پاراسکوس<sup>۳</sup> و همکارانش: روش پائول و همکارانش را بهبود داده و اصلاح انتهای گروه را در یک مرحله انجام دادند [۱۳].

۴- روش شست و شو با محلول  $K_2CO_3$ : چون روش پائول و پاراسکوس نرخ تولید گاز بالایی از خود نشان داد، محققان 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 با  $THF/H_2O$  پیش از پخت با ایزوسیانات حل کردند [۶].

آزمون‌های پیرشدگی نشان داده است که تکنیک شستشو با محلول KOH (شکل ۶) که در یک مرحله تمام این فرآیند انجام می‌گیرد، در پیشگیری از بازگشت-پخت پلیمر موفقیت‌آمیز می‌باشد [۱۳].

## شکل ۶

یک عامل پخت دی‌ایزوسیانات آروماتیک برای پخت PGN چند عاملی پایداری بالایی در برابر بازگشت-پخت، به ویژه در دماهای بالا را ایجاد می‌کند [۱۴]. پخت PGN به عامل پخت ایزوسیاناتی نیز بستگی دارد. چرا که ماده تشکیل شده با پلی‌ایزوسیانات آلیفاتیک (مثل N-100<sup>۴</sup>) خواص مکانیکی خوبی نشان می‌دهد، اما از نظر پیرشدگی خوب نیست (با

<sup>1</sup> Sanderson

<sup>2</sup> Paul

<sup>3</sup> Paraskos

<sup>4</sup> Desmodur N100



گذشت زمان بازگشت-پخت رخ می‌هد) ولی استفاده از پلی‌ایزوسیانات آروماتیک (مثل PAPI<sup>۱</sup>) با PGN، ماده حاصل پیرشدگی خوبی از خود نشان می‌دهد در حالیکه خواص مکانیکی به دلیل چگالی اتصالات عرضی پایین، با مشکل (به دلیل عاملیت پایین PAPI نسبت به N-100) مواجه می‌شود [۱۵].

### ۲-۳- خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی

پیش پلیمر پلی‌گلین مایعی شفاف و زرد رنگ با انرژی و چگالی بالا و  $T_g$  پایین می‌باشد. بعلاوه، حساسیت آن به قدری پایین است که در مواد منفجره کلاس ۱ رده‌بندی می‌شود. پلی‌گلین انرژی محاسبه شده  $2661 \text{ kJ/kg}$  را دارد که از هر دو پیش پلیمر GAP و PolyNIMMO بیش‌تر است (به ترتیب  $2500$  و  $818 \text{ kJ/kg}$ ) [۱۶].

در یک مطالعه، سازگاری محمل پرانرژی پلی‌گلیسیدیل نترات (PGN) با چند نرم‌کننده پرانرژی در پیشراندهای جامد با استفاده از مطالعات گرماسنجی تفاضلی روبشی<sup>۲</sup> (DSC)، رئولوژی و روش نظریه تابعیت چگالی<sup>۳</sup> (DFT) مورد بررسی قرار گرفته است. این پنج نرم‌کننده پرانرژی شامل بیس<sup>۲</sup> (۲، ۲-دی‌نیترو پروپیل) استال<sup>۴</sup> (BDNPA)، دی‌نیترو دی‌آزو آلکان‌ها<sup>۵</sup> (DNDA-57)، ۱، ۲، ۴-بوتان‌تری‌ال‌تری‌نترات<sup>۶</sup> (BTTN)، N-N-بوتیل - N' (۲-نیتروکسی-اتیل) نیترامین<sup>۷</sup> (BuNENA) و دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌نترات<sup>۸</sup> (DEGDN) می‌باشد. دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) با افزودن ۲۰ درصد وزنی از نرم‌کننده‌ها و تست DSC تعیین شده که در شکل ۷ نمودارهای مربوط به هر یک از آن‌ها مشاهده می‌شود [۱۷].

شکل ۷

همچنین گرانیوی مخلوط محمل با نرم‌کننده‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است که در شکل ۸ تاثیر افزودن هر یک از این نرم‌کننده‌ها به PGN آورده شده است [۱۷].

شکل ۸

<sup>۱</sup> Polymethylene polyphenyl isocyanate

<sup>۲</sup> Differential scanning calorimetry

<sup>۳</sup> Density functional theory

<sup>۴</sup> Bis(2,2-dinitro propyl) acetal

<sup>۵</sup> Dinitro-diaza-alkanes

<sup>۶</sup> 1,2,4-Butanetriol trinitrate

<sup>۷</sup> N-N-butyl-N' (2-nitroxy-ethyl) nitramine

<sup>۸</sup> Diethyleneglycol dinitrate

به عنوان یک نتیجه، همانطور که در منحنی‌های شکل ۸ پیداست بیشترین کاهش  $T_g$  مربوط به افزودن BuNENA ( $^{\circ}C$ )  
-۵۳/۰۱) بوده و بیشترین کاهش گرانروی نیز مربوط به افزودن DEGDN می‌باشد که  $T_g$  مربوط به آن  $^{\circ}C$  ۴۵/۲۴-  
می‌باشد. علاوه بر این بیشترین سازگاری با PGN نیز در DEGDN و BuNENA مشاهده شده است [۱۷].

### ۳- معرفی و تاریخچه پیشران‌های بر پایه PGN

فرمولاسیون‌های پیشران‌های مرکب حاوی اجزایی از قبیل اکسیدکننده نمک دی‌نیترامید، مثل آمونیوم دی‌نیترامید<sup>۱</sup>، یک  
محمل پرانرژی، مثل پلیمرهای اکستان و اکسیران جایگزین شده پرانرژی، یک فلز واکنشگر، مثل آلومینیوم و سایر  
اجزای متداول پیشران از قبیل عامل پخت و پایدارکننده می‌باشند. فرمولاسیون‌های پیشران مفید برای کمترین دود یا دود  
کاهش یافته، ترجیحاً دارای فلز کمتر یا بدون فلز می‌باشند [۵].

یک فرمولاسیون متداول پیشران جامد معمولاً شامل اجزای مندرج در

جدول ۲ است.

جدول ۲

در جدول ۳ عملکرد و چگالی پیشران‌های PGN برای حامل‌های پرتاب بزرگ با پیشران‌های شاتل فضایی استاندارد  
متشکل از محمل‌های HTPB مقایسه شده است. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده، ایمپالس ویژه فرمولاسیون‌های  
پیشران بر پایه PGN با مقدار اکسیدکننده کم‌تر تقریباً مشابه فرمولاسیون HTPB/AP/Al می‌باشد. مقدار پایین اکسید  
کننده فرمولاسیون‌های PGN را نسبت به محرک‌های خارجی خیلی غیر حساس‌تر می‌کند و همچنین به فرآوری آن نیز  
کمک می‌کند [۲].

جدول ۳

مقایسه‌ای از دو پیشران جامد بر پایه دو پلیمر پرانرژی PGN و GAP در ادامه ذکر شده است. در جدول ۴ ایمپالس ویژه،  
چگالی و چگالی Isp نظری را برای موتور فضایی پیشران PGN بدون نرم‌کننده و پرانرژی مختلف را در فشار psi  
۱۴/۷-۱۰۰۰ و همچنین برای پیشران جامد گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) ارائه شده است. محمل در پیشران PGN شامل

<sup>1</sup> Ammonium dinitramide

پیش پلیمر PGN و عوامل پخت N-100/HMDI (۵۰:۵۰) می‌باشد. هر فرمولاسیون شامل ذرات اکسید کننده و ۲٪ وزنی ذرات بور می‌باشد [۱۸].

#### جدول ۴

داده‌ها نشان می‌دهد که پیشرانه PGN در بازه بارپذیری جامد ۸۲/۸۳٪ بهینه می‌شود. پیشرانه‌های PGN تمیز<sup>۱</sup>، ایمپالس ویژه بیشتری در بارپذیری جامد پایین‌تر تولید می‌کنند و چگالی Isp بهتری از پیشرانه‌های GAP متناظر ارائه می‌کند [۱۸].

#### ۴- کاربردهای مونومر، پلیمر و پیشرانه برپایه PGN

مونومر گلیسیدیل نترات نیز می‌تواند با سایر مونومرهایی از قبیل بوتادی‌ان یا کاپرولاکتون<sup>۲</sup> کوپلیمر تشکیل داده و به منظور کاربردهای محملی در پیشرانه‌ها مورد استفاده قرار گیرد [۱۹، ۲۰]. همچنین از پلی گلیسیدیل نترات با وزن مولکولی پایین و یا الیگومر گلیسیدیل نترات به عنوان نرم کننده در برخی از فرمولاسیون‌های مربوط به پیشرانه‌ها و مواد منفجره پلاستیکی نیز استفاده می‌شود [۲۱، ۲۲].

دسته‌ای از موتورهای فضایی تمیز و با عملکرد بالا/مولد گاز و همچنین پیشرانه‌های جامد حامل پرتابه بزرگ برپایه محمل پلی (گلین)، اکسید کننده آمونیوم نترات و مقدار کمی آلومینیوم یا بور با عملکرد بهینه و بارپذیری جامد کم و نیز محمل پلی (گلین)، اکسید کننده آمونیوم نترات و سوخت آلومینیوم یا منیزیم در منابع گزارش شده است. این فرمولاسیون‌های پیشرانه‌های جامد هیچ گونه HCl یا یون کلرید در گازهای خروجی تولید نمی‌کنند و دوست‌دار محیط زیست در نظر گرفته می‌شوند. به طور مشابه پیشرانه‌های جامد با عملکرد بالا و حاوی محمل پلی (گلین)، اکسید کننده آمونیوم پرکلرات و سوخت بریلیوم/بریلیوم هیدرید که نیاز به حضور نرم کننده نداشته و عملکرد بهینه‌ای را با بارپذیری جامد کم نشان می‌دهند، برای حامل‌های پرتاب فضایی گزارش شده‌اند [۴].

#### ۵- فرمولاسیون و فرآیند تولید پیشرانه‌های برپایه PGN

در یک مطالعه بر روی پیشرانه‌های جامد بر پایه نمک‌های دی‌نیترا مید و محمل پرتابی یک فرمولاسیون پیشرانه مرکب برپایه PGN با ۷۲٪ جامد تهیه شد که اجزای آن در جدول ۵ بیان شده است [۵].

<sup>۱</sup> منظور از تمیز، پیشرانه‌های بدون گاز سمی مثل کلر است.

<sup>۲</sup> Caprolactone

## جدول ۵

عامل پخت و پایدار کننده شامل N-متیل-p-نیتروآنیلین (MNA) به عنوان NO<sub>x</sub> زدا، ۳/۱۱٪ Desmodur N100 که یک عامل پخت پلی ایزوسیاناتی تهیه شده از Mobay می باشد، ۰/۰۵٪ (N,N',N'-تترامتیل-۱،۸-نفتالن دی آمین، تهیه شده از Aldrich) به عنوان اسید زدا و ۰/۰۰۵٪ TPB (تری فیل بیسموت) به عنوان کاتالیست پخت می باشد [۵].

MNA، PGN و اسید زدا با هم به یک ظرف همزن گرم (۵۰°C) افزوده می شوند و به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت پایین مخلوط می شوند. آلومینیوم افزوده شده و با سرعت پایین برای ۵ دقیقه مخلوط می شوند. ADN در سه دوره در طول بازه ۳۰ دقیقه ای افزوده شد. سپس همه اجزا برای ۱۰ دقیقه دیگر تحت شرایط خلاء مخلوط شدند. در نهایت عامل پخت ایزوسیاناتی و TPB افزوده شده و با سرعت پایین برای ۱۰ دقیقه تحت شرایط خلاء مخلوط شدند. پیشرانه ریخته گری شده و در دمای ۵۰°C به مدت ۶ روز پخت شد [۵].

محاسبات عملکرد نظری پنج نمونه مختلف از این پیشرانه با درصد های متفاوت اکسید کننده با استفاده از کد ترموشیمیایی<sup>۱</sup> در جدول ۶ ارائه شده است [۵].

## جدول ۶

داده های جدول ۶، نشان می دهد که ADN را می توان به طور کامل یا تا حدی با AP به عنوان اکسید کننده در فرمولاسیون های پیشرانه بدون فدا کردن زیاد عملکرد پیشرانه، حتی در بارپذیری فلز پایین، جایگزین کرد. اندکی کاهش در چگالی وجود دارد، اما افزایش قابل توجه Isp این کاهش را جبران می کند. مخصوصاً، مقدار HCl در محصولات خروجی پیشرانه می تواند محدود یا به طور اساسی کاهش یابد. در فرمولاسیون با دود کاهش یافته، Ex 2، ۵٪ Al همانطور که انتظار می رود عملکرد پایین تر از فرمولاسیون با فلز بالا ارائه می دهد، اما انرژی برای این دسته از پیشرانه ها بسیار خوب می باشد [۵].

<sup>۱</sup> یک کد کامپیوتری است که در آن برخی از اطلاعات ترموشیمیایی مواد اولیه در این کد وارد شده و برخی داده های خروجی مثل Isp حاصل می شود.

مقایسه تولید انرژی پیشراانه حاوی مخلوط ADN و PGN با پیشراانه‌های اکسید شده توسط AP با جامد بالا در جدول ۷

نشان داده شده است [۵].

جدول ۷

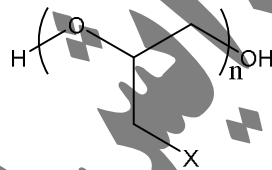
آزمون‌های ایمنی این پیشراانه مرکب به دلیل محمل قطبی، هیچ گونه حساسیت ESD (تخلیه الکترواستاتیکی) نشان نمی‌دهد. حساسیت به ضربه از نوع پیشراانه جامد کلاس ۱.۳ (غیر منفجره) بود، در حالی که حساسیت به اصطکاک اندکی بیشتر از نوع پیشراانه جامد کلاس ۱.۳ بود [۵].

#### ۶- نتیجه‌گیری

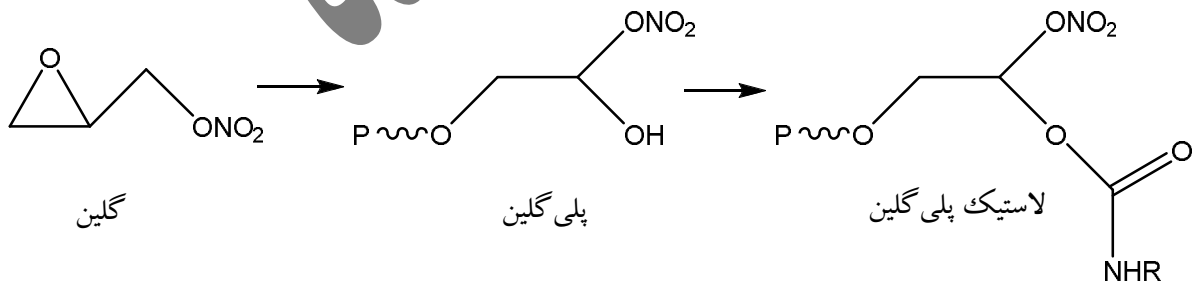
به طور کلی استفاده از محمل‌های پرانرژی به منظور افزایش کارایی در پیشراانه‌های جامد مقوله‌ای اجتناب ناپذیر می‌باشد. برای پلیمرهای پرانرژی به منظور کاربردهای محملی، یک سری الزامات خاص از قبیل گرانیروی پایین، دمای انتقال شیشه‌ای پایین، سازگاری با اجزای جامدی که به آن افزوده می‌شوند، بارپذیری جامد بالا، سطح انرژی خروجی حاصل از احتراق بالا، نیاز می‌باشد. یک پیشراانه ایده‌آل فقط دارای دو جزء اکسید کننده و سوخت می‌باشد، اما برای نگهداری این اجزا در کنار یکدیگر بایستی از یک ماده پلیمری به عنوان محمل استفاده کرد، که اگر این ماده پلیمری پرانرژی باشد، سوختن آن نیز باعث تقویت عملکرد پیشراانه خواهد شد. PGN در بین پلیمرهای پرانرژی مطرح برای کاربردهای محملی دارای بیشترین انرژی می‌باشد و بر اساس منابع، تاکنون چندین نمونه از پیشراانه جامد برپایه این پلیمر تهیه و مورد آزمایش قرار گرفته و 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 نرم کننده پرانرژی و بازگشت پخت آن شست و شو با محلول  $K_2CO_3$  و THF/H<sub>2</sub>O ارائه شده است که بسیار موثر می‌باشند. از مزایای این نوع پیشراانه می‌توان به عملکرد (Isp) بالا، حساسیت کمتر به دلیل سطح بارپذیری کمتر و همزمان بدون کاهش عملکرد در مقایسه با پیشراانه‌های متناظر برپایه پلیمر خنثی، ماده اولیه ارزان و روش تهیه نه چندان پیچیده، اشاره کرد. بر اساس مشاهدات انجام گرفته، به نظر می‌رسد که پلی‌گلین به عنوان سر دسته در زمینه پلیمرهای پرانرژی اثبات خواهد شد.

- [1] Astuti E., Supranto S., Rochmadi R., Prasetya A., Strom K., and Andersson B., Kinetic modeling of nitration of glycerol, *Mod. App. Sci.*, **8**, 78-86, 2014.
- [2] Ang, H. G. and Pisharath, S., *Energetic polymers*, John Wiley and Sons, New York, Chapter 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, Chapter 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] Provatas 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] Provatas 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*, **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  $\alpha$ ,  $\omega$ -hydroxy telechelic poly (glycidyl nitrate) and estimation of theoretical heat of explosion, *Polym*, **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.

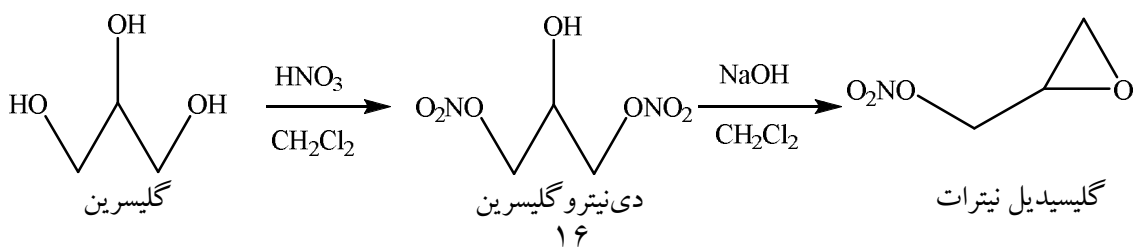
- [14] Sanderson A. J. and Martins L. J., Process for Making Stable cured poly (glycidyl nitrate), *US Pat. 6,730,181*, 2004.
- [15] Paraskos A. J., Sanderson A. J., and Cannizzo L. F., Polymerization of Glycidyl Nitrate via Catalysis with  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  : Compatibility with the Activated 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, 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*, **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 (Persian), *J Energ Mater*, **10**, 25-34, 2015.
- [21] Provatas A., Characterisation and binder studies of the energetic plasticiser-glycyl 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.



شکل ۱- فرمول کلی پلیمرهای اکسیران [۵]

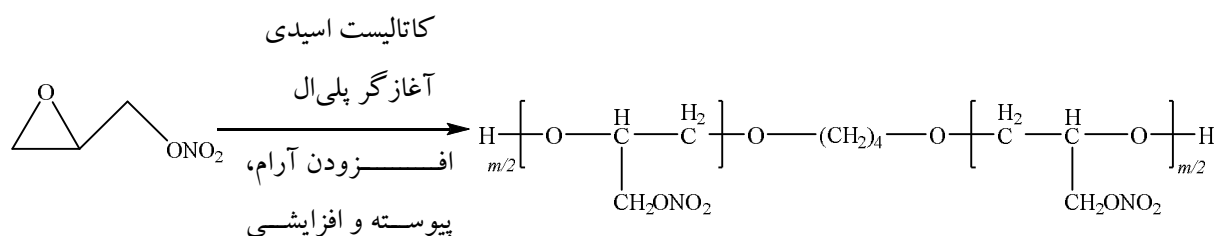


شکل ۲- مسیر سنتز لاستیک پخت شده از مونومر گلیسرین [۶]

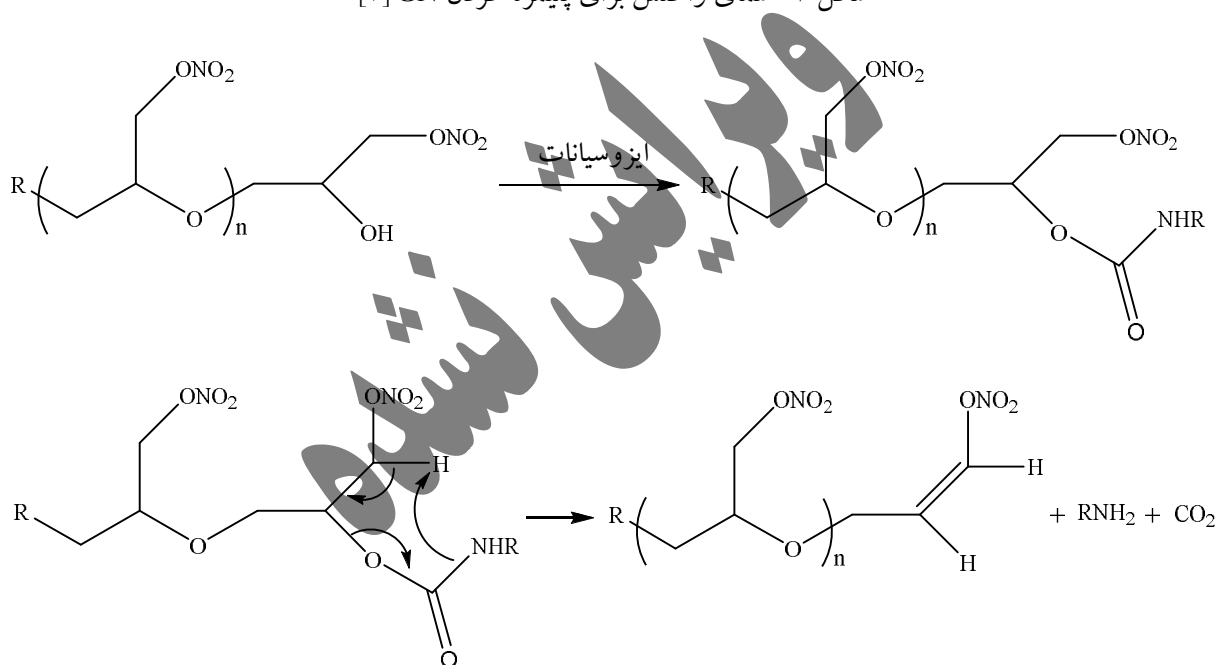




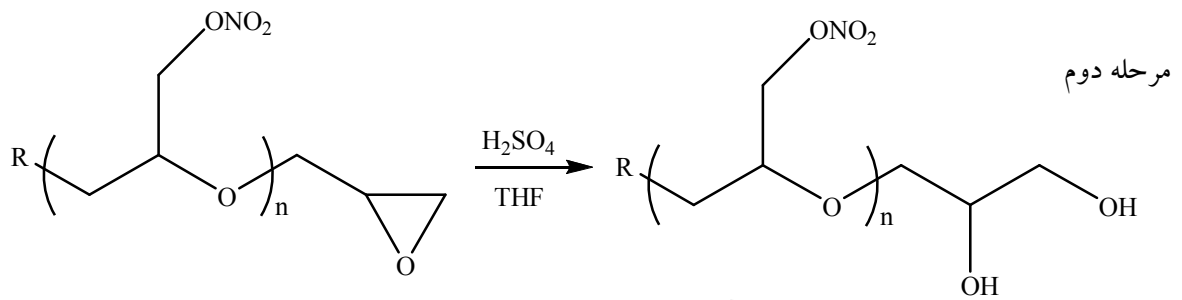
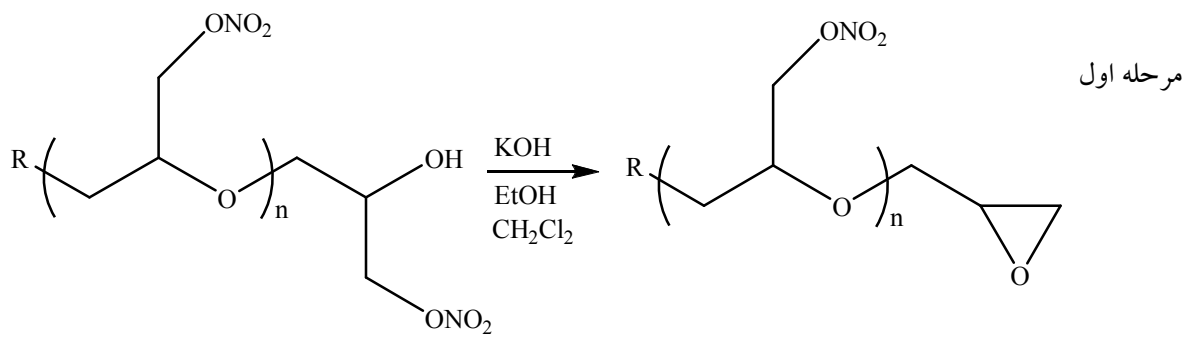
شکل ۳- تهیه مونومر GN از گلیسرین [۲]



شکل ۴- شمای واکنش برای پلیمره کردن GN [۲]

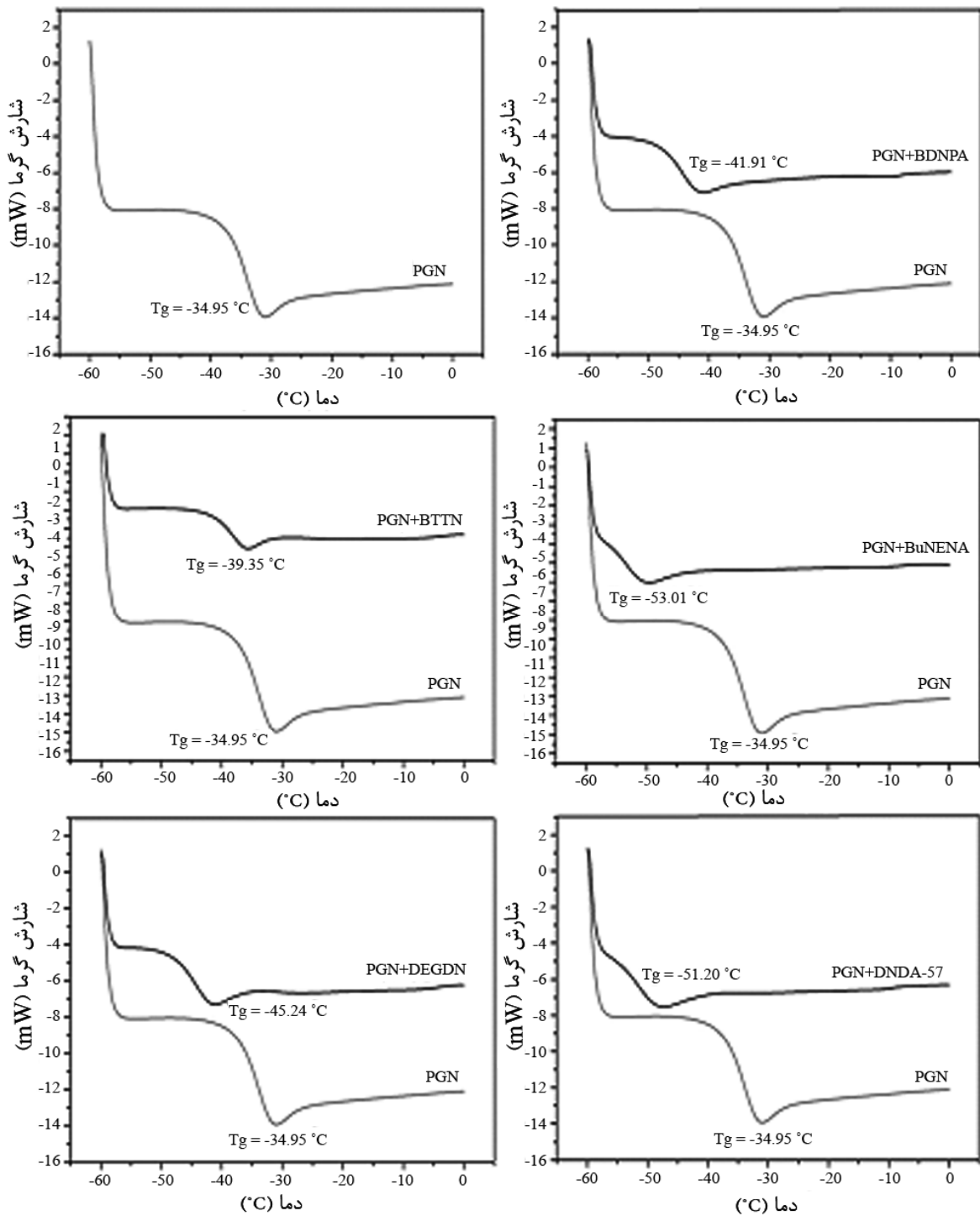


شکل ۵- شمایی از بازگشت پخت محمل PGN [۲]

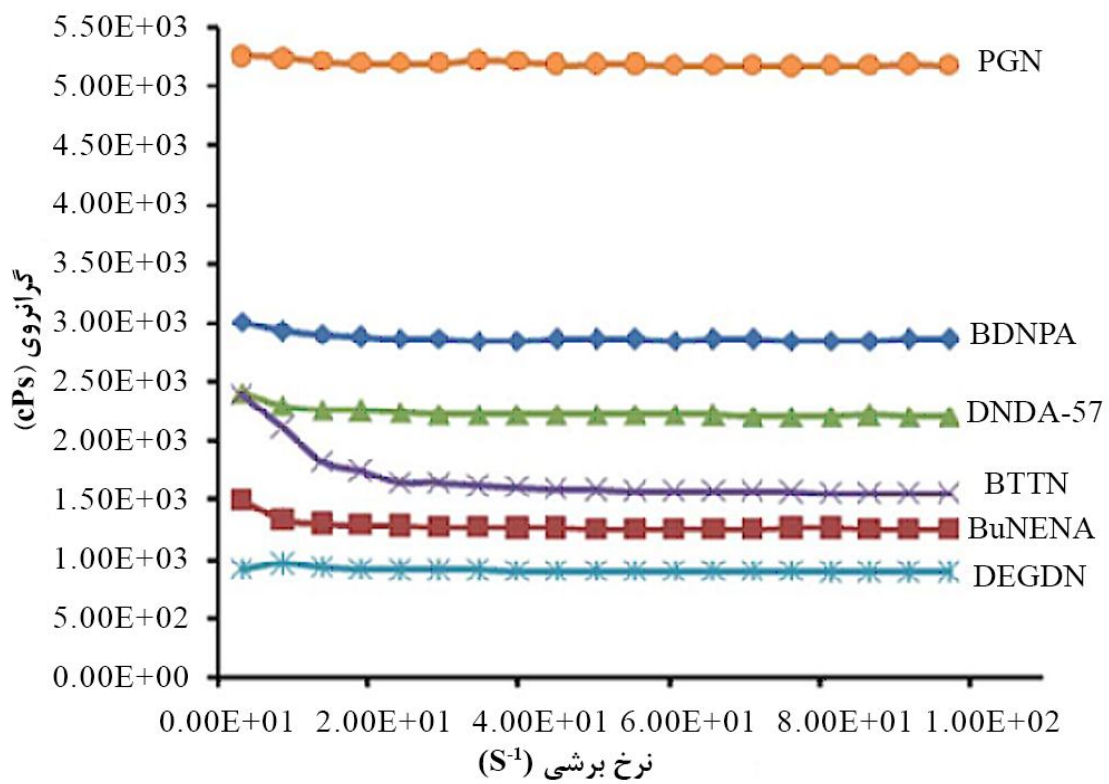


شکل ۶- اصلاح انتهای پلیمر PGN [۱۳]

دانشگاه شهید بهشتی



شکل ۷- منحنی‌های DSC دما پایین از PGN خالص و PGN مخلوط با نرم‌کننده‌های مختلف [۱۷]



شکل ۸- تست رویش نرخ برشی PGN و PGN مخلوط با نرم کننده‌های مختلف (۲۰ درصد وزنی) [۱۷]

پایان مقاله

جدول ۱- چگالی نسبی پلیمرها [۸]

چگالی ذکر شده در منابع g/cm <sup>3</sup>	چگالی اندازه گیری شده g/cm <sup>3</sup>	پلیمر
۰/۹۵	۰/۸۷	HTPB R45HT
۱/۲۶	۱/۲۵	PolyNIMMO PP670 (دو عاملی)
۱/۲۶	۱/۲۱	PolyNIMMO PP650 (سه عاملی)
۱/۴۵	۱/۴۱	PolyGLYN#21
۱/۳۰	۱/۲۷	XLGAP
۱/۳۰	۱/۲۶	GAP LMW
۱/۳۰	۱/۲۴	Branched GAP

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

درصد وزنی (%)	اجزا
۱۰-۳۵	محمل پرانرژی
۰-۲۵	فلز واکنشگر
۵۰-۷۰	نمک دی نیترا مید
۲-۵	عامل پخت/پایدار کننده

جدول ۳- ایمپالس های ویژه و چگالی های نظری برای فرمولاسیون های پیشرانه بر پایه PGN در مقایسه با فرمولاسیون-

های پیشرانه متداول بر پایه HTPB [۲]

HTPB/AP/Al (12 : 68 : 20)	PGN/AN/HMX/Al (30 : 48 : 22) (AN : HMX in 3 : 1 ratio)	PGN/AN/Al (30 : 50 : 20)	خصوصیات
۲۶۵/۳	۲۶۴/۰	۲۵۹/۶	ایمپالس ویژه (I <sub>sp</sub> ) (s)
۱/۸۸	۱/۷۷	۱/۷۴	چگالی

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

چگالی Isp lb/sec/in <sup>3</sup>	چگالی lb/in <sup>3</sup>	Isp lb-sec/lb 1000-14.7 psi	B %	AN %	% محمل	
۱۳/۱۰	۰/۰۵۷۳	۲۲۸/۴	۲	۵۸	۴۰	پیشرانه‌های 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	پیشرانه‌های 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	

جدول ۵- اجزای یک فرمولاسیون پیشرانه جامد بر پایه PGN [۵]

درصد وزنی	اجزا
۲۴/۴	PGN
۱۳	AL (۳۰ μm)
۵۹	ADN
۳/۶	عامل پخت/پایدار کننده

جدول ۶- محاسبات عملکرد نظری با استفاده از کد ترموشیمیایی 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
خواص					
۰/۰۶۲۲	۰/۰۶۳۵	۰/۰۶۳۸	۰/۰۶۱۲	۰/۰۶۲۸	چگالی lb/in <sup>3</sup>
+۳/۰۶	+۵/۷۰	+۹/۱۵	+۴/۱۷	+۸/۲۴	sec ΔIsp
-۰/۳۵	+۰/۱۹	+۰/۵۰	-۰/۵۸	+۰/۱۴	ΔIsp چگالی
۳۱۰۰	۳۲۷۲	۳۴۱۰	۲۹۹۷	۳۲۶۳	دمای شعله
۰	۴/۴۹	۰	۰	۰	% HCl خروجی

ΔIsp با یک فرمولاسیون پیشرانه AP مرکب تولید شده، مقایسه شده است (Al %۱۶).

جدول ۷- پیشرانه ADN در مقایسه با پیشرانه‌های مرکب متداول کلاس ۱.۳ [۵]

PBAN	HTPB	PGN	محمل
AP %۷۰	AP %۶۸.۹	ADN %۵۹	اکسید کننده (درصد وزنی)
Al %۱۶	Al %۱۹	Al %۱۳	سوخت (درصد وزنی)
%۸۶	%۸۸	%۷۲	جامد کل
۰/۰۶۴۰۸	۰/۰۶۵۱۸	۰/۰۶۲۷۶	چگالی، lb/cu.in
۲۸۵/۲۹	۲۸۷/۲۳	۲۹۳/۵۳	sec Isp
۳۶/۳۴	۳۷/۰۵	۳۶/۸۱	(چگالی) <sup>۰.۷۵</sup> (Isp)
۳۱۵۴	۳۲۹۰	۳۲۶۲	دمای شعله، °C
۰/۳۰	۰/۳۵	۰/۲۵	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (خروجی)، کسر جرمی