

## A Brief Review on Glycidyl Azide Polymer (GAP) Curing Mechanisms by Isocyanate and Isocyanate-Free Curing Agents

Nasser Karimi and Mohammad Ali Dehnavi\*

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

Received: 20 April 2019, accepted: 30 September 2019

### Abstract

Glycidyl azide polymer (GAP) is one of the most active energetic binders used in high energy composite solid propellants in the future. An energetic insensitive polymeric binder is one of the most important ingredients in energetic composite propellants formulations. The polymeric binders used in composite solid propellants are usually cross linked polyurethane elastomers that provide a binding matrix for solids such as oxidizers and metal fuels with a plasticizer and other additives in small amounts. The energetic properties of the binder are due to the azido groups that decompos under combustion conditions and convert to nitrogen gas. In the present paper, the GAP curing mechanism with isocyanate and isocyanate-free curing agents have been investigated. Studies show that cured samples curing with isocyanate and isocyanate-free curing agents have good tensile strength and elongation but the curing time varies depending on the type of curing agent used. Cured GAP with isocyanate curing agent during storage shows cracking propagation, while GAP sample cured with isocyanate-free curing agent (BPS) yields better curing without any cavities and bubbles during storage.

### Key Words

curing agent,  
isocyanates,  
glycidyl azide polymer,  
binder,  
green propellant

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

# مروری کوتاه بر سازوکارهای پخت گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) با عامل‌های پخت ایزوسیاناتی و بدون ایزوسیانات

ناصر کریمی، محمدعلی دهنوی\*

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندس شیمی،

کدپستی ۱۶۹۸۱۷۵۴۶۱

دریافت: ۱۳۹۸/۱/۳۱، پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۸

پیونده گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) از پیونده‌های پرانرژی با قابلیت استفاده در پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی پرانرژی در آینده است. پیونده پلیمری پرانرژی غیرحساس از اجزای مهم پرانرژی در فرمول‌بندی‌های این پیشرانده‌هاست. پیونده‌های پلیمری به‌کار رفته در پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی، معمولاً الاستومرهای پلی‌یورتانی شبکه‌ای شده هستند که ماتریس اتصال را برای اجزای جامد فرمول‌بندی مانند اکسنده‌ها و سوخت‌های فلزی به همراه نرم‌کننده و سایر افزودنی‌ها با مقادیر کم فراهم می‌کنند. خواص پرانرژی پیونده ناشی از گروه‌های آزدویی است که در شرایط احتراق تجزیه شده و تبدیل به گاز نیتروژن می‌شوند. در مقاله حاضر، سازوکار پخت GAP با عوامل پخت ایزوسیاناتی و غیرایزوسیاناتی بررسی شده است. مطالعات نشان می‌دهد، نمونه‌های پخت‌شده با عوامل پخت ایزوسیاناتی و غیرایزوسیاناتی استحکام کششی و ازدیاد طول مطلوبی دارند. اما زمان پخت، متناسب با نوع عامل پخت به‌کار رفته تغییر می‌کند. GAP پخت‌شده با عامل پخت ایزوسیاناتی در حین نگهداری، پیشرفت ترک نشان می‌دهد، در حالی که نمونه GAP پخت‌شده با عامل پخت بدون ایزوسیانات (BPS)، پخت بهتر و محصولی بدون هرگونه حفره و حباب در حین نگهداری به‌دست می‌دهد.

بسپارش  
فصلنامه علمی  
سال دهم، شماره ۱،  
صفحه ۳۷-۲۸، ۱۳۹۹  
ISSN: 2252-0449

## چکیده



ناصر کریمی



محمدعلی دهنوی

## واژگان کلیدی

عامل پخت،  
ایزوسیانات‌ها،  
گلیسیدیل آزید پلیمر،  
پیونده،  
پیشرانده سبز

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mdehnavi@ihu.ac.ir

## مقدمه

یا آمونیوم دی‌نیترا مید (ADN)، سامانه‌های پیونده پرنرژری شامل گلیسیدیل آزید پلیمر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. GAP پیش‌پلیمری پرنرژری، پایدار گرمایی و غیرحساس خاتمه‌یافته با گروه هیدروکسیل است که قابلیت به‌کارگیری در پیشرانده‌های جامد پیشرفته از جمله پیشرانده‌های با حداقل دود، پاک برای بوسترهای راکت، تولیدکننده گاز و با عملکرد زیاد برای انتقال سامانه‌ها به مدارهای بالاتر را دارد [۵]. این پیش‌پلیمر سرعت سوزش بیشتری را نسبت به پیونده‌های متداول نشان می‌دهد. کاربردهای متداول GAP به‌عنوان پیونده برای پیشرانده‌های راکتی، مواد منفجره و پیروتکنیک‌هاست. GAP ممکن است به‌طور خاص برای فرمول‌بندی پیشرانده‌های پرنرژری مناسب باشد که نیاز به ایمنی بیشتر برای ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل و همچنین اثر دود خروجی کمتری دارند. برخی از خواص فیزیکی-شیمیایی گلیسیدیل آزید پلیمر در جدول ۱ آمده است [۴]. در این مقاله، پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی پرنرژری سبز بررسی شده است. امروزه مسئله محیط زیست و تأثیر فعالیت‌های بشری بر محیط زیست، از دغدغه‌های مهم پیش‌روی پژوهشگران علم پیشرانده است. برای توسعه پیشرانده‌های کامپوزیتی بدون دود شامل نیترا مین‌ها یا آمونیوم دی‌نیترا مید، استفاده از سامانه‌های پیونده پرنرژری گلیسیدیل آزید پلیمر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. در این مقاله، سازوکارهای مختلف پخت گلیسیدیل آزید پلیمر بررسی شده تا مشکلات فعلی پخت آن برطرف شود و در پیشرانده‌های سبز قابل استفاده باشد.

## بررسی سازوکارهای پخت گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP)

پخت مؤثر گروه‌های هیدروکسیل GAP با مخلوطی از

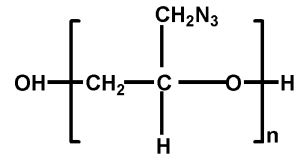
پیونده‌های پلیمری پرنرژری غیرحساس، از مهم‌ترین اجزای فرمول‌بندی‌های پرنرژری هستند. این پلیمرها در مواد منفجره پلیمری (polymer bonded explosives, PBX) و همچنین پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی با قابلیت ریخته‌گری و ترکیبات مولد گاز کاربرد دارند. انرژری خروجی پیونده‌های پرنرژری، نسبت به انواع متداول بیشتر است [۱]. پیونده‌های پلیمری متداول استفاده‌شده در پیشرانده‌ها معمولاً الاستومرهای پلی‌یورتانی شبکه‌شده‌ای هستند که از راه پخت با عوامل پخت ایزوسیاناتی، اجزای جامد پیشرانده مانند اکسند و سوخت فلزی را در خود نگاه‌داری می‌کنند. پلی‌یورتان شبکه‌ای شده باعث می‌شود، پیشرانده خواص مکانیکی مطلوبی داشته باشد [۲]. پلیمرهای با گروه عاملی آزید مانند گلیسیدیل آزید پلیمر (glycidyl azide polymer, GAP) به‌عنوان نسل جدید پیونده‌های پرنرژری در اوایل دهه ۱۹۸۰ میلادی معرفی شدند [۳]. گلیسیدیل آزید پلیمر به‌عنوان پیونده و نرم‌کننده پرنرژری برای پیشرانده‌های پیشرفته شناخته شده است که دارای عملکرد و یک‌پارچگی ساختاری بهتر و آسیب‌پذیری کم است. GAP در مقایسه با پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (hydroxyl terminated polybutadiene, HTPB) که از آن به‌عنوان پیونده خنثی به‌طور گسترده استفاده می‌شود، دارای چگالی بیشتر و گرمای تشکیل مثبت‌تری است. گلیسیدیل آزید پلیمر به واسطه گروه‌های عاملی هیدروکسیل موجود در ساختار آن (شکل ۱) می‌تواند با پلی‌ایزوسیانات‌های متداول پخت‌شده و پلی‌یورتان‌های الاستومری تشکیل دهد [۴].

برای توسعه پیشرانده‌های کامپوزیتی بدون دود شامل نیترا مین‌ها

جدول ۱- برخی از خواص فیزیکی-شیمیایی گلیسیدیل آزید پلیمر [۴،۵].

خواص فیزیکی		خواص شیمیایی	
۲۰۰	حساسیت به ضربه (kg.cm)	۱۲/۰۰۰	گرانروی در ۲۵ °C (cPs)
۳۲/۴	حساسیت به اصطکاک (kg)	۱/۳	چگالی (g/mL)
۶/۲۵	حساسیت به الکتریسیته ساکن (J)	۲۰۰۰	وزن اکی‌والان هیدروکسیل
۰/۲۸	گرمای تشکیل ( $\Delta H_f$ ) (kcal/g)	۳ تا ۲/۵	گروه عامل
۱/۹۶	سرعت سوزش (m/s) در فشار ۶/۸۹ MPa	۰/۰۲٪	مقدار آب
ترکیب عنصری		+۳۳	گرمای تشکیل (kcal/g.mol)
۴۲٪	نیتروژن	-۴۵	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)
۳۶/۵٪	کربن	مایع زردرنگ (کهربایی)	ظاهر
۱۶/۵٪	اکسیژن	۲۰۹۷	Mw
۵٪	هیدروژن	۱۶۶۸	Mn

برای غلبه بر این مشکل در پخت با ایزوسیانات‌ها، تعدادی از پژوهشگران، پخت یا شبکه‌ای شدن GAP با سایر روش‌ها را پیشنهاد کرده‌اند [۱،۶]. پلیمرهای آزیدو با ایزوسیانات‌ها به سمت واکنش‌های حلقه‌افزایی دوقطبی می‌روند که به شبکه اتصالات عرضی از پلیمر حاوی حلقه‌های تری‌آزول منجر می‌شوند [۱]. برای حصول یک شبکه پلی‌یورتانی با خواص مکانیکی خوب، لازم است از واکنش پخت ترکیبات سه‌عاملی یا بیشتر مانند GAP سه‌عاملی یا تری‌ال‌ها (گلیسرول) و ایزوسیانات‌های سه‌عاملی استفاده شود. این روش برای فرمول‌بندی‌های با اجزای متداول جامد (اکسنده، ماده منفجره و فلزات) روش مرسوم در تهیه

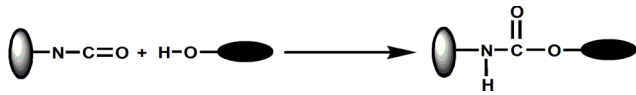


شکل ۱- ساختار گلیسیدیل آزید پلیمر [۴].

ایزوسیانات‌های دو و سه‌عاملی و تشکیل شبکه سه‌بعدی توسط گروه‌های پژوهشی بسیاری مطالعه شده است. با توجه به ساختار GAP (شکل ۱) گروه‌های هیدروکسیل GAP نسبت به پیوندهای دوگانه آن ماهیت ثانویه دارند و در حین پخت با ایزوسیانات‌ها موجب مشکلاتی مثل آزادسازی گاز در واکنش‌های پخت می‌شوند.

جدول ۲- ساختار شیمیایی ایزوسیانات [۹].

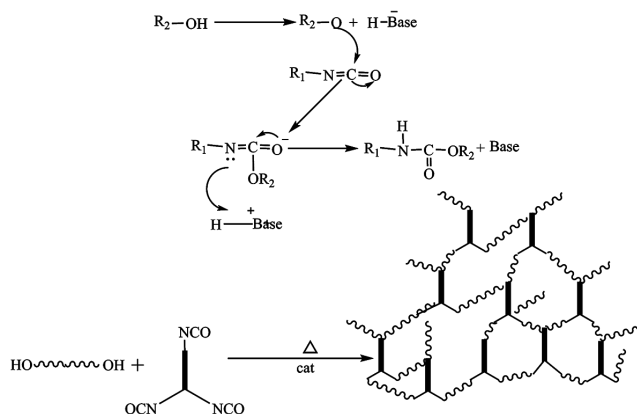
ساختار	نوع ایزوسیانات
	۴،۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات، (Desmodur M) MDI
	۶،۲-۴،۲-تولون دی‌ایزوسیانات، TDI مخلوط ایزومری ۸۰:۲۰ (Desmodur TD 80)
	MDI، RMDI، هیدروژن‌دار شده (Desmodur W)
	ایزوفورن دی‌ایزوسیانات، (Desmodur I) IPDI
	هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، (Desmodur H) HDI
	Desmodur N100 و Desmodur N3300، تری‌ایزوسیانات مشتق شده از ۶،۱-هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات
	تریس (پارا‌ایزوسیانات-فنیل)-تیوفسفات، Desmodur RF-E
	پیش‌پلیمر بر پایه TDI تری‌متیلول پروپان، Desmodur CB 75 N



شکل ۲- تشکیل پلی یورتان با پلیمرهای حاوی گروه هیدروکسیل (GAP، HTPB) و عوامل پخت ایزوسیاناتی [۱۱].

مثل کشش، کرنش، سختی و همچنین خواص عملکردی پیشرانه دارد. بنابراین، مطالعات زیادی در ارتباط با مشخصات پخت و خواص گرمایی GAP انجام شده است. سرعت و مقدار تشکیل پلی یورتان، خواص رئولوژیکی و مکانیکی پیشرانه را تحت تاثیر قرار می دهد. بنابراین، دانش سینتیک تشکیل پلی یورتان در طراحی و فراوری پیشرانه‌ها با خواص مکانیکی، دینامیکی و بالستیکی مدنظر برای کاربرد ویژه ضروری است. طی فرایند پخت گروه هیدروکسی (OH) پیش پلیمرهای خاتمه یافته با گروه هیدروکسیل (GAP، HTPB و غیره) با گروه سیانید (O=C=N-) ایزوسیانات‌ها، به سرعت واکنش داده و اتصالات یورتانی ایجاد شده موجب پخت می شوند. این مطلب در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده است [۱۰، ۱۱].

استفاده از ایزوسیانات‌ها در سامانه‌های حاوی نرم کننده نیترواستر ممکن است به تشکیل مشتقات نامطلوب نیتروژن منجر شود که باعث تخریب خواص مکانیکی پیشرانه در مدت نگهداری و همچنین کاهش پیرش و طول عمر پیشرانه‌ها می شوند. افزون بر این، مشکل عمده ایزوسیانات‌ها سمیت و خطرناک بودن آن‌ها برای سلامتی انسان و حساسیت زیاد آن‌ها به رطوبت است [۱۰]. بدین دلایل، سامانه‌های پخت عاری از ایزوسیانات بسیار مورد توجه هستند. به ویژه، برای پیشرانه‌های بر پایه GAP حاوی ADN، که با توجه به ناسازگاری ADN و ایزوسیانات، این عوامل پخت بدون ایزوسیانات، بسیار مفید هستند [۶]. بنابراین، استفاده از عوامل پخت



شکل ۳- سازوکار سامانه پخت یورتانی پلیمر برای پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی [۲].

مواد پرانرژی است. اما برای اکسند‌های جدید، مثل ADN مشکل سازگاری با ایزوسیانات‌ها به دلیل واکنش گروه‌های هیدروکسیل با GAP با گروه سیانید ایزوسیانات‌ها، ایجاد می شود. در حین عملیات پخت، محصولات واکنش گازی خارج شده که موجب تشکیل حفره‌های نامطلوب در پیشرانه می شود [۶].

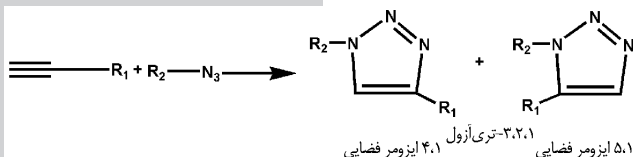
رزین‌های اتر پروپارژیل (propargyl) دسته جدیدی از رزین‌های کامپوزیتی پایدار گرمایی هستند که به خاطر خواص مطلوبی چون پایداری گرمایی خوب، جذب رطوبت کم و ثابت دی الکتریک کم مورد توجه قرار گرفته اند. از مهم ترین این رزین‌ها می توان به بیس پروپارژیل اتر بیس فنول A (PBPA)، پروپارژیل اتر نووالاک و پروپارژیل اتر بنزوکسازین اشاره کرد که رفتار پخت و خواص گرمایی آن‌ها مطالعه شده است [۷]. گزارش شده است، پروپارژیل سوکسینات یا مشتقات آلیفاتیک نزدیک به آن برای پخت با عامل پخت بدون ایزوسیانات برای GAP استفاده می شوند. در این باره، سنتز و استفاده از یک عامل پخت آلکینی آروماتیک جدید، جامد بلوری بیس فنول بیس (پروپارژیل اتر) (BABE)، به عنوان عامل پخت بدون ایزوسیانات در پیشرانه‌های بدون دود بر پایه GAP، با استفاده از اکتوزن (HMX) و/یا ADN پرپیل شده به عنوان مواد پرکننده پرانرژی توسط Liu و همکاران معرفی شد [۸].

استفاده از عامل پیوندی پلیمری خنثی (NPBA) برای بهبود اثرهای متقابل بین پیونده (GAP) و پرکننده (ADN) روش دیگری است که با استفاده از آزمون کشش و تجزیه مکانیکی دینامیکی (DMA) مطالعه شده است. ضرورت وجود ایزوسیانات برای NPBA برای بهبود خواص مکانیکی پیشرانه‌ها تأیید شده و این موجب افزایش جذابیت سامانه‌های پخت دوگانه شده است [۸].

### پخت با عوامل پخت ایزوسیاناتی

عوامل پخت ایزوسیاناتی آلیفاتیک به دلیل فعالیت کمتر نسبت به عوامل پخت آروماتیک دیرتر از عوامل آروماتیک شبکه یورتانی تولید می کنند. از این رو، فرایند پخت معمولاً زمانبر است. مزیت عوامل پخت آلیفاتیک عمر کاربری زیاد و سمیت کمتر آن‌ها نسبت به آروماتیک‌هاست. طیف گسترده‌ای از ایزوسیانات‌ها برای تولید پلی یورتان‌ها وجود دارند که به شیوه‌های مختلف در خواص پلی یورتان نقش دارند. ایزوسیانات‌های آروماتیک، پلی یورتان‌های سخت تری را نسبت به آلیفاتیک‌ها به دست می دهند، اما پایداری در برابر اکسایش و نور فرابنفش (UV) آن‌ها کمتر است. ساختار شیمیایی ایزوسیانات‌ها در جدول ۲ ارائه شده است [۹].

انتخاب عامل پخت مناسب اهمیت زیادی در خواص مکانیکی



شکل ۴- واکنش ۳،۱ افزایش حلقوی دوقطبی بین گروه‌های آلکین و آزید [۶].

آلکین بر مبنای ۳-اتیل-۳-(هیدروکسی متیل) اکستان (TMPO) و تتراهیدروفوران (THF) و استفاده از این پلیمر برای پخت GAP را گزارش کرده‌اند. همچنین، آن‌ها را پخت GAP را هم با ایزوسیانات و هم با BPS و سازگاری آن‌ها را با ADN با استفاده از میکروگرماسنجی با جزئیات زیاد بررسی کرده‌اند. آن‌ها نشان داده‌اند، برخلاف ایزوسیانات‌ها، سامانه‌های پخت بدون ایزوسیانات، با ADN سازگار است و از این رو استفاده از آن در پیشرانه‌های بر پایه ADN را ممکن می‌سازد [۱۶]. بنابراین، یک سامانه پخت جایگزین برای پیونده GAP، واکنش افزایش حلقوی گرمایی گروه آزیدی در GAP با آلکین‌های چندعاملی (شکل ۴) است [۶].

واکنش افزایش حلقوی ۳،۱-دوقطبی (۳+۲) و تشکیل اتصال عرضی به شکل تری‌آزول T حلقوی (شکل ۵) است. در نوع گرمایی کاتالیز نشده، تشکیل تری‌آزول به‌طور مکان‌ویژه (regiospecific) نیست، ولی مشابه آن و از نظر سازوکار متفاوت است. یادآور می‌شود، هنگامی که جهت‌گزینی به تشکیل محصول منتهی شود، واکنش مکان‌ویژه نامیده می‌شود. افزایش حلقوی کاتالیز شده با Cu به تشکیل ۴،۱-تری‌آزول مکان‌ویژه منجر می‌شود. دلیل این است که Cu، افزایش حلقوی آلکین-آزید را کاتالیز می‌کند و موجب تکمیل این واکنش می‌شود. تشکیل تری‌آزول با دادن گروه‌های الکترون روی آزید و کشیدن گروه‌ها روی آلکین انجام می‌شود. بنابراین، کنترل سرعت پخت پیشرانه به‌مقدار زیادی با تنظیم ساختار آلکین حاصل می‌شود [۸]. شبکه اتصال عرضی تری‌آزول با افزایش حلقه میان گروه‌های آزید و متیل در پیکره پلیمری نوع پلی‌یورتان و پیوندهای دوگانه و سه‌گانه ترکیبات استیلنی (عوامل پخت چندعاملی دوقطبی) تشکیل می‌شود، همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است [۲].

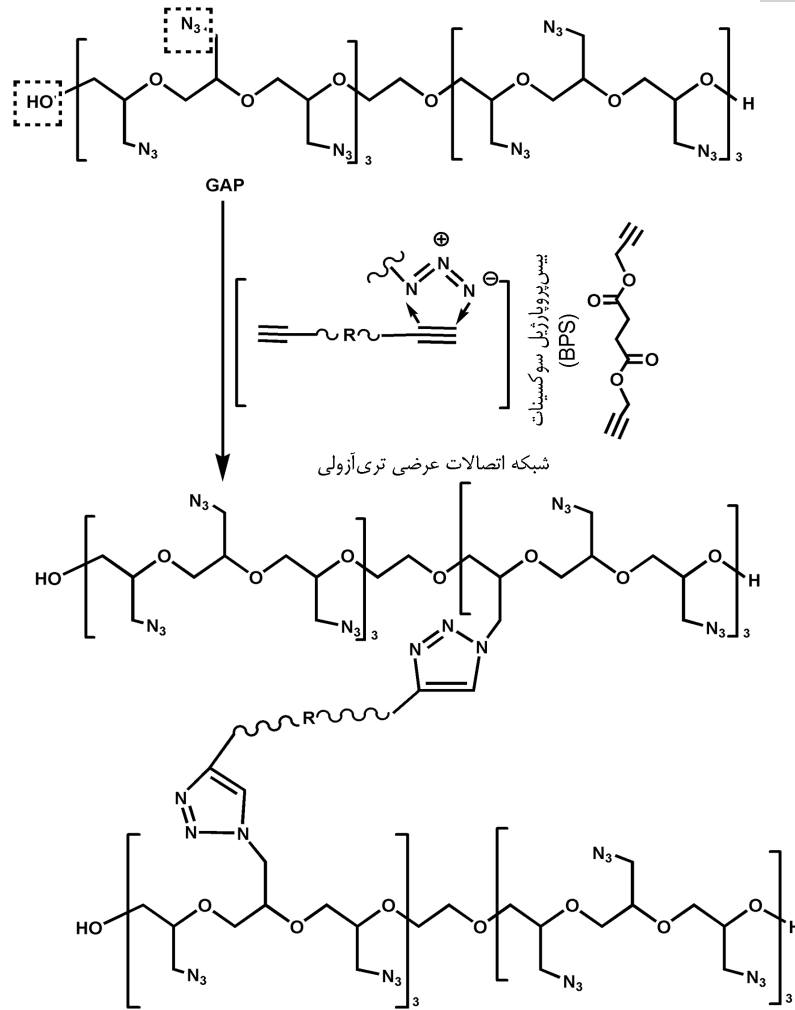
به تازگی دانشمندان آژانس توسعه دفاعی (ADD) جمهوری کره، پژوهشی درباره پخت GAP با BPS، ۴،۱-بیس(هیدروکسی پروپارژیل بنزن) (BHPB)، مخلوط BPS و BHPB و یک سامانه پخت دوتایی از مخلوط‌های ایزوسیاناتی و آلکین را انجام داده‌اند [۲]. سامانه‌های پخت دوتایی، در مقایسه با پخت بر پایه تری‌آزول خالص، خواص مکانیکی بهتری نشان دادند. در همین راستا، پژوهش‌هایی

بدون ایزوسیانات مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است که در ادامه به آن‌ها پرداخته می‌شود.

### پخت با عوامل پخت بدون ایزوسیانات

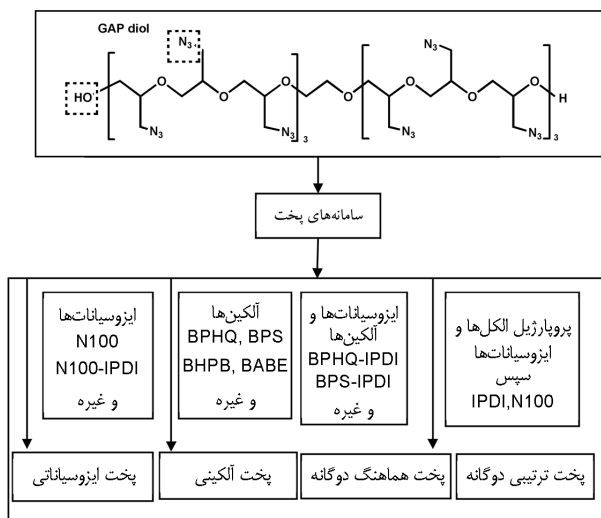
استفاده از عوامل پخت ایزوسیاناتی به دلیل سمیت و رطوبت‌پذیری زیاد که موجب کاهش خواص مکانیکی و طول عمر پیشرانه می‌شود، باعث شده است تا پژوهش‌ها به سمت و سوی عوامل پخت بدون ایزوسیانات یا پخت از راه عوامل پخت دارای پیوندهای دو و سه‌گانه و ایجاد شبکه پیش برود [۲،۱۰،۱۱]. به‌منظور غلبه بر مشکلات پخت با ایزوسیانات‌ها (سمیت و رطوبت‌پذیری زیاد)، برخی پژوهشگران، پخت یا شبکه‌ای کردن GAP با سایر روش‌ها را گزارش کرده‌اند. از دهه ۱۹۸۰ میلادی آزمایش‌های زیادی روی پخت کوپلیمرهای آزید با استفاده از دوقطبی‌دوست‌ها (dipolarphiles) و پخت GAP با انواع آن‌ها، شبیه آکریلات‌های آلیفاتیک چندعاملی، توسط Manzara ثبت اختراع شده است [۱۲]. Reed در سال ۲۰۰۲ شبکه‌ای کردن پلیمرهای آزیدی (PolyAMMO، PolyBAMMO و GAP) با دی‌اتیلن بنزن را ثبت اختراع کرده است [۱۰]. در سال ۲۰۰۵، Ciaramitaro پخت پیش‌پلیمرهای آزید را با استفاده از استرهای دی یا تری‌پروپارژیل تری‌مزیک یا ایزوفتالیک، به همراه به‌کارگیری ADN به‌عنوان پرکننده، ثبت اختراع کرده است [۱۳]. از سال ۲۰۰۸، پخت پلیمرهای آزید به‌ویژه توسط Keicher و همکاران و Menke و همکاران به‌طور مفصل مطالعه شده است [۱۴]. Keicher و همکاران پخت GAP با بیس‌پروپارژیل سوکسینات (BPS) را بررسی کردند که با استری شدن Fischer سوکسینات اسید و پروپارژیل الکل به‌دست آمد. تاکنون بیشترین مطالعه درباره این ترکیب به‌عنوان عامل پخت بدون ایزوسیانات، انجام شده است. این مخلوط‌ها می‌توانند مدت زمان عمر کاربری و زمان پخت‌های مطلوب داشته باشند که برای کاربرد فرمول‌بندی پیشرانه راکت، جزء خواص مهم هستند، اما نسبت به سامانه‌های پخت ایزوسیاناتی دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) کمی بیشتری نشان می‌دهند. همچنین، استفاده از استرهای پروپارژیل، ۳،۶،۹-تری‌اکسانون دکانویک نیز توسط همین پژوهشگران بررسی شده است. Menke و همکاران استفاده از بیس‌پروپارژیل سوکسینات (BPS) برای پخت پیشرانه ADN/GAP را بررسی کرده‌اند که نسبت به پیشرانه پخت شده با عامل پخت ایزوسیاناتی سرعت سوزش کمی بیشتر را نشان می‌دهد [۱۴،۱۵].

Rahm و همکاران سنتز یک کوپلیمر پرشاخه و عامل‌دار شده با



شکل ۵- نمای واکنش حلقه‌زایی پخت GAP با ۱،۳-آلکین آزید دوقطبی [۸].

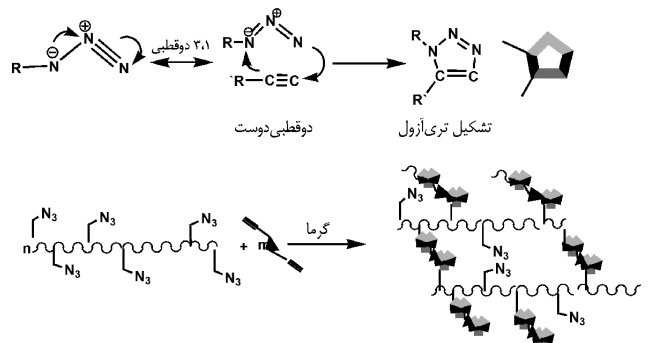
(BPHQ) انجام شده است. در این بررسی، از دو عامل پخت



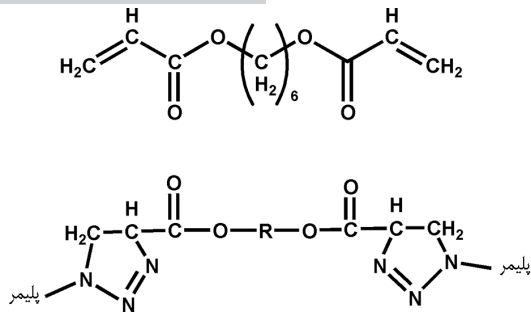
شکل ۷- مروری بر سازوکارها، سامانه‌ها و عوامل پخت GAP دوامی [۱۷].

در باره سنتز و استفاده از عامل پخت جدید، بیس فنول A، بیس (پروپارژیل اتر) (BABE) برای پیش‌رانه بدون دود بر پایه GAP و HMX یا ADN انجام گرفته است [۸].

مطالعه جامعی درباره سامانه پخت GAP دی‌ال با هدف رسیدن به خواص مکانیکی مطلوب با استفاده از عامل‌های پخت ایزوسیاناتی و بدون ایزوسیانات و در ادامه با عامل پخت بیس پروپارژیل هیدروکینون



شکل ۶- سازوکار سامانه پخت تری‌آزولی GAP [۲].

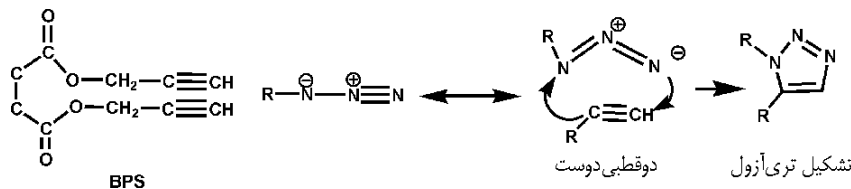


شکل ۹- واکنش تشکیل زنجیر آکریلات و GAP [۱].

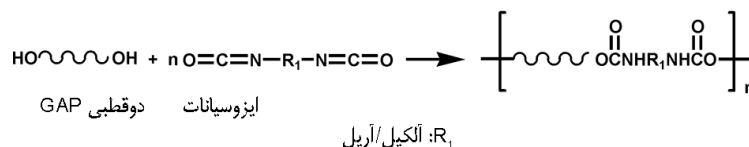
کاربردهای پیوندها انجام گرفته است. نمونه‌های پخت شده با N100 به تنهایی در حداقل زمان و نمونه‌های پخت شده با مخلوط دو عامل پخت N100-IPDI در حداکثر زمان پخت شدند. محصول نهایی فاقد هرگونه حفره یا حباب بود. در این پژوهش داده‌های مربوط به پخت شده با مخلوط ایزوسیانات‌ها، هگزان دی‌ال دی‌اکریلات (شکل ۹) و بیس پروپارژیل سوکسینات، BPS (شکل ۱۰) گزارش شد [۱].

در این مطالعه مقایسه‌ای برای انتخاب یک فرمول بندی کاربردی انجام شده است. زمان پخت و نمودار پخت با استفاده از رثومتر ثبت شده است. جدول‌های زمان‌های پخت و همچنین نمودارهای IR و DSC پخت GAP با ایزوسیانات‌ها، آکریلات‌ها و BPS ارائه شده است. استحکام کششی و ازدیاد طول هر سه این نمونه‌ها خواص لاستیکی خوبی نشان دادند. زمان پخت با نوع ایزوسیانات استفاده شده تغییر کرد. GAP پخت شده با آکریلات در حین نگهداری، پیشرفت ترک نشان داد. اگرچه با BPS، پخت بهتری انجام شد و محصولی بدون هرگونه حفره و حباب در حین نگهداری به دست آمد [۱].

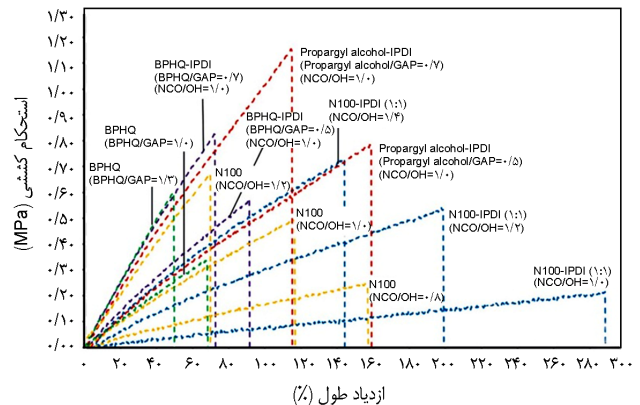
گلیسیدیل آزید پلیمر دو و سه‌عاملی با بیس پروپارژیل سوکسینات



شکل ۱۰- واکنش تشکیل زنجیر BPS و GAP [۱].



شکل ۱۱- واکنش پخت GAP خاتمه‌یافته با هیدروکسی با ایزوسیانات‌ها [۱۸].



شکل ۸- مقایسه مشخصات مکانیکی انواع سامانه‌های پخت برای GAP دی‌ال [۱۷].

BPHQ و ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) یا پروپارژیل الکل و IPDI به‌طور هم‌زمان مهم‌ترین روش پخت GAP دی‌ال-تری‌ال به‌عنوان پیوندها پیش‌ران‌ها، تماس آن با ایزوسیانات‌های چندعاملی آروماتیک یا آلیفاتیک و ترجیحاً آلیفاتیک‌های غیرفرار به‌خاطر سمیت و واکنش‌پذیری کمتر در حین فراوری پیش‌ران است. انواع سازوکارها، سامانه‌ها و عوامل پخت به‌طور خلاصه در شکل ۷ ارائه شده است [۱۷].

به‌منظور مقایسه سامانه‌های پخت مختلف، خواص مکانیکی هر یک از نمونه‌های پیش‌ران تهیه شده با عوامل پخت N100، BPHQ، N100-IPDI، و پروپارژیل الکل-IPDI در شکل ۸ ارائه شده است [۱۷].

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، سامانه‌های دوعاملی، به‌ویژه N100-IPDI دارای ازدیاد طول بیشتری هستند [۱۷]. مطالعه دیگری در ارتباط با بهینه‌سازی عوامل پخت برای GAP چندعاملی خطی با استفاده از عامل پخت ایزوسیاناتی و بدون ایزوسیانات برای



از طریق واکنش حلقه‌افزایی دوقطبی  $3,1$  میان گروه‌های آزید و GAP و پیوندهای سه‌گانه پروپارژیل استر پخت می‌شود. بیس پروپارژیل سوکسینات اثر زیادی بر خواص مکانیکی پیوندهای شبکه‌ای شده دارد. خواص مکانیکی با مقدار BPS تنظیم می‌شود. مدول کشسانی (E) نمونه‌های ارزیابی شده در محدوده  $0,674 - 0,06$  Nmm<sup>-2</sup>، درصد ازدیاد طول  $50 - 95\%$  و تنش حداکثر  $0,32 - 0,05$  Nmm<sup>-2</sup> است. اندازه‌گیری‌های DSC نشان می‌دهند، افزایش مقدار BPS، انرژی تجزیه و دمای انتقال شیشه‌ای را فقط کمی افزایش می‌دهد. مقدار عامل پخت بی‌اثر BPS مورد نیاز برای پخت کامل GAP در مقایسه با ایزوسیانات کمتر است و در نتیجه موجب بیشتر شدن مقدار انرژی کل در سامانه پیونده می‌شود. هرچند فرمول‌بندی‌های پخت‌شده با BPS دارای دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر نسبت به فرمول‌بندی‌های پخت‌شده با ایزوسیانات هستند. زمان پخت سامانه پیونده در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  مدت ۴ روز است که از راه اندازه‌گیری سختی سطح کنترل می‌شود. اما، نمونه‌های دارای عامل پخت در دمای محیط پس از یک هفته هنوز به حالت مایع باقی‌مانده است [۶].

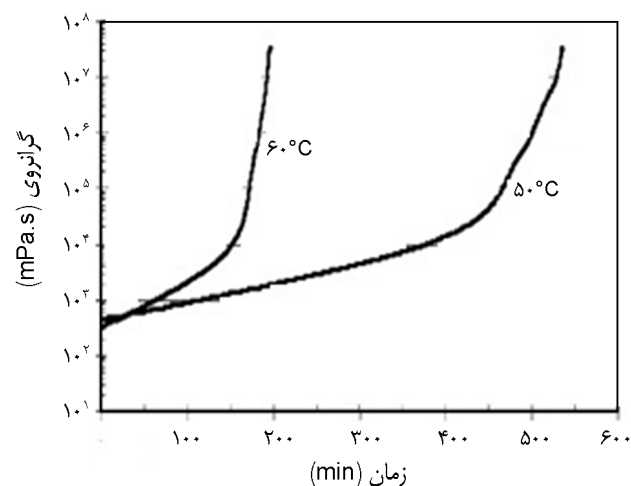
تمام انواع GAP‌های تجاری دارای گروه هیدروکسیل انتهایی هستند و معمولاً با ایزوسیانات‌ها پخت می‌شوند. این موضوع در شکل ۱۱ نشان داده شده است [۶].

برای حصول یک شبکه پلی‌یورتان شبکه‌ای شده با خواص مکانیکی خوب، استفاده از ترکیبات سه‌عاملی یا بیشتر در واکنش‌های پخت مانند GAP سه‌عاملی یا تری‌ال(تری‌گلیسرول) یا ایزوسیانات‌های چندعاملی ضروری است. این فناوری شاهکار است و برای به‌کارگیری در فرمول‌بندی‌هایی با پرکننده جامد متداول (اکسندرها، مواد منفجره و فلزات) مناسب است. اما اکسندرها جدید

انتخاب عامل پخت مناسب اهمیت زیادی در تعیین خواص مکانیکی مثل کشش، کرنش، سختی و همچنین خواص عملکردی پیشرانه دارد. سرعت و مقدار تشکیل پلی‌یورتان بر خواص رئولوژیکی و مکانیکی پیشرانه اثرگذار است. بنابراین، دانش سیستیک تشکیل پلی‌یورتان برای طراحی و فراوری پیشرانه‌ها با خواص مکانیکی، دینامیکی و بالستیکی مدنظر برای کاربرد خاص ضروری است. استفاده از ایزوسیانات‌ها در سامانه‌های حاوی نرم‌کننده نیترواستر ممکن است به تشکیل مشتقات نیتروزامطلوب منجر شوند. این مشتقات باعث تخریب خواص مکانیکی پیشرانه در مدت نگاه‌داری و همچنین کاهش کهولت و طول عمر پیشرانه‌ها می‌شوند. افزون بر این، مشکل عمده ایزوسیانات‌ها سمیت و خطرناک بودن آن‌ها برای سلامتی انسان و حساسیت زیاد آن‌ها به رطوبت است. بدین دلایل، سامانه‌های پخت‌عاری از ایزوسیانات بسیار مورد توجه هستند. به‌ویژه برای پیشرانه‌های بر پایه GAP حاوی ADN، که با توجه به ناسازگاری بین ADN و ایزوسیانات، این عوامل پخت‌عاری از ایزوسیانات، بسیار مفید هستند.

## نتیجه‌گیری

نتیجه‌گیری



شکل ۱۲- افزایش گرانیوی GAP طی فرایند پخت با BPS در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و  $60^{\circ}\text{C}$  [۱۸].

## مراجع

1. Agawane N., Ravidra R., Rashmi M., Javaid A., and Mahadev T., Optimization of Curing Agents for Linear Difunctional Glycidyl Azide Polymer (GAP), with and without Isocyanate, for Binder Applications, *Cent. Eur. J. Energetic Mater.*, **15**, 206-222, 2018.
2. Min B.S., Park Y.C., and Yoo J.C., A Study on the Triazole Crosslinked Polymeric Binder Based on Glycidyl Azide Polymer and Dipolarophile Curing Agents, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **37**, 59-68, 2012.
3. Provatas A., Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations-A Review of Recent Advances, Defence Science and Technology Organisation Melbourne, Australia, April 2000.
4. Nazare A., Asthana S., and Singh H.J., Glycidyl Azide Polymer (GAP)- An Energetic Component of Advanced Solid Rocket Propellants-A Review, *J. Energ. Mater.*, **10**, 43-63, 1992.
5. Frankel M., Frankel M.B., Grant L.R., and Flanagan J.E., Historical Development of Glycidyl Azide Polymer, *J. Propul. Power*, **8**, 560-563, 1992.
6. Keicher T., Kuglstatler W., Eisele S., Wetzler T., and Krause H., Isocyanate-Free Curing of Glycidyl Azide Polymer (GAP) with Bis-Propargyl-Succinate (II), *Propellants Explos. Pyrotech.*, **34**, 210-217, 2009.
7. Liu F., Li W., Wei L., and Zhao T., Bismaleimide Modified Bis Propargyl Ether Bisphenol a Resin: Synthesis, Cure, and Thermal Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3610-3615, 2006.
8. Landsem E., Jensen T.L., Kristensen T.E., Hansen F.K., Benneche T., and Unneberg E., Isocyanate-Free and Dual Curing of Smokeless Composite Rocket Propellants, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **38**, 75-86, 2013.
9. Javni I., Zhang W., and Petrović Z.S., Effect of Different Isocyanates on the Properties of Soy-Based Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2912-2916, 2003.
10. Reed R. (Jr.), Triazole Cross-linked Polymers, *US Pat.* 6,103,029, 2000.
11. Keskin S. and Özkar S., Kinetics of Polyurethane Formation Between Glycidyl Azide Polymer and a Triisocyanate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 918-923, 2001.
12. Manzara A.P. and Minn L.E., Azido Polymers Having Improved Burn Rate, *US Pat.* 5,681,904, 1997.
13. Ciaramitaro D. and Ridgecrest C., Triazole Cross-linked Polymers in Recyclable Energetic Compositions and Method of Preparing the Same, *US Pat.*, 6,872,266, 2005.
14. Menke K., Heintz T., Schweikert W., Keicher T., and Krause H., Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants, *Propellants. Explos. Pyrotech.*, **34**, 218-230, 2009.
15. Menke K., Heintz T., Schweikert, W., Keicher, T. and Krause, H., Approaches to ADN Propellants Based on Two Different Binder Systems, *39th International Annual Conference-Fraunhofer Institute for Chemist Technologies*, Fraunhofer, 15.1-15.14, June 24-27, 2008.
16. Rahm M., Malmström E., and Eldsäter C., Design of An Ammonium Dinitramide Compatible Polymer Matrix, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 1-11, 2011.
17. Hagen T.H., Jensen T.L., Unneberg E., Stenstrom Y.H., and Kristensen T.E., Curing of Glycidyl Azide Polymer (GAP) Diol Using Isocyanate, Isocyanate-Free, Synchronous Dual, and Sequential Dual Curing Systems, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **40**, 275-284, 2015.
18. Heintz T., Pontius H., and Leisinger K., Coating of Spherical ADN Particles., *International Annual Conference*, Fraunhofer Institute for Chemist Technologies, Fraunhofer, 70-79, June 26-29, 2007.
19. Pontius H., Bohn M., and Aniol J., Stability and Compatibility of a New Curing Agent for Binders Applicable with ADN Evaluated by Heat Generation Rate Measurements, *International Annual Conference*, Fraunhofer, 129-134, June 24-27, 2007.
20. Cerri S., Manfred A.B., Menke K., and Galfetti L., Characterization of ADN/GAP-Based and ADN/Desmophen-Based Propellant Formulations and Comparison with AP Analogues, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **39**, 192-204, 2014.