

Polymerization
Quarterly, 2024
Volume 13, Number 4
Pages 70-79
ISSN: 2252-0449

A Review on the Synthesis and Characterization of Polytetrahydrofuran Polyethyleneglycol (TPEG) Block Copolymer Binder

Abbas Kebritchi*, Hossein Karimi Shahmarvandi and Milad Qane

Chemical Engineering Group (Science and Technology Center of Moosem), Technical Department, Imam Hossein Comprehensive University, P.O. Box 16987154, Tehran, Iran

Received: 20 November 2022, Accepted: Accepted: 7 May 20233

Abstract

Today, polymer materials are widely used due to their diverse properties, low cost, and easy mass production. Polytetrahydrofuran polyethylene glycol (TPEG) block copolymer is one of the prepolymers and precursors of polyurethanes. Polytetrahydrofuran polyethylene glycol block copolymer binder with its flexibility property increases flexibility and elongation, and as a result improves polyurethane properties. In the present work, the synthesis of polyether by chemical depolymerization method from polymer raw materials has been reviewed. TPEG is a hydroxyl-terminated polyether that is synthesized from the raw materials of polytetrahydrofuran (PTHF) and polyethylene glycol (PEG) in the presence of an acid catalyst (sulfuric acid) by chemical polymerization reaction. The synthesis has two simultaneous stages: polymerization of polytetrahydrofuran with an acid catalyst and then coupling the obtained product with polyethylene glycol. Factors such as reaction time and temperature, molecular weight and molar ratio of the reactants and acid catalyst concentration affect the molecular weight and the yield of production. In this copolymer, tetrahydrofuran blocks form the soft segment and ethylene oxide blocks form the hard segment of the copolymer. The ratio of the soft segment to the hard segment of this polymer plays an important role in determining properties such as viscosity, density, and glass transition temperature (T_g). Characterization of this polymer is done using various tests including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), carbon and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C NMR and ^1H NMR). Researches show that the resulting copolymer is a random block copolymer. The glass transition temperature and melting point of TPEG are -73.5 and 8.74 °C, respectively.

Key Words

depolymerization,
chemical depolymerization,
block copolymer,
hydroxyl terminated polyether,
TPEG

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.kebritchi@ippi.ac.ir

مروری بر سنتز و شناسایی پیونده کopolymer دسته‌ای پلی‌تتراهیدروفوران پلی‌اتیلن گلیکول

بسپارش
فصلنامه علمی
سال سیزدهم، شماره ۴،
صفحه ۷۹-۱۴۰۲، ۷۰-۱۴۰۲
ISSN: 2252-0449

عباس کبریت‌چی*، حسین کریمی شهماروندی، میلاد قانع
تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی
(مرکز علم و فناوری موسم)، صندوق پستی ۱۶۹۸۷۱۵۴

دریافت: ۱۴۰۱/۸/۲۹، پذیرش: ۱۴۰۲/۲/۱۷

امروزه مواد پلیمری به دلیل برخورداری از خواص متنوع، هزینه‌بری کم و تولید انبوه و آسان، کاربردهای گسترده و متعددی یافته‌اند. کopolymer دسته‌ای پلی‌تتراهیدروفوران پلی‌اتیلن گلیکول (TPEG) جزء پیش‌پلیمرها و پیش‌سازهای پلی‌یورتان‌ها هستند. پیونده این کopolymer با خاصیت انعطاف‌پذیری باعث افزایش انعطاف‌پذیری، افزایش ازدیاد طول و در نتیجه ارتقای خواص پلی‌یورتان می‌شود. در کار حاضر، سنتز پلی‌اتر به روش واپلیمرشدن شیمیایی از مواد اولیه پلیمری مرور شده است. TPEG پلی‌اتری پایان‌یافته با هیدروکسیل است که از مواد اولیه پلی‌تتراهیدروفوران (PTHF) و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) در مجاورت کاتالیزگر اسیدی (سولفوریک اسید) با واکنش واپلیمرشدن شیمیایی سنتز می‌شود. سنتز دارای دو مرحله هم‌زمان واپلیمرشدن پلی‌تتراهیدروفوران با کاتالیزگر اسیدی و سپس جفت‌شدن محصول واپلیمرشدن با پلی‌اتیلن گلیکول است. عواملی مانند زمان و دمای واکنش، وزن مولکولی و نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها و غلظت کاتالیزگر اسیدی بر وزن مولکولی و بازده محصول اثرگذار است. در این کopolymer دسته‌ای تتراهیدروفوران قطعه نرم کopolymer و دسته‌های اتیلن اکسید قطعه سخت کopolymer را تشکیل می‌دهند. نسبت قطعه نرم به قطعه سخت این پلیمر نقش مهمی در تعیین خواصی همانند گرانروی، چگالی و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) دارد. شناسایی این پلیمر با استفاده از آزمون‌های مختلف از جمله طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، تجزیه گرمایزن‌سنجی (TGA)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای کربن (^{13}C NMR) و پروتون (1H NMR) انجام می‌شود. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، کopolymer حاصل از نوع دسته‌ای تصادفی است. دمای انتقال شیشه‌ای و ذوب TPEG به ترتیب برابر $73/5^{\circ}C$ و $8/74^{\circ}C$ است.

چکیده



عباس کبریت‌چی



حسین کریمی شهماروندی



میلاد قانع

واژگان کلیدی

واپلیمرشدن،
واپلیمرشدن شیمیایی،
پلی‌اتر پایان‌یافته با هیدروکسیل،
TPEG

مقدمه

پلیمرها کاربردهای فراوانی در پلاستیک‌ها، پوشش‌ها و لاستیک‌ها، لیاف و فیلم‌های سنتزی و غیره دارند. تولید این مواد نقش مهمی در تعدادی از شاخه‌های صنعت مانند صنایع هوا-فضا، خودروسازی، برق، دفاعی و بسیاری دیگر دارد [۱]. دو روش اصلی سنتز پلیمرها در شکل ۱ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد، دو مسیر برای سنتز پلیمرها وجود دارد. مسیر اول شامل سنتز پلیمر از مونومرهای با وزن مولکولی کم و مسیر دوم اصلاح پلیمرهای با وزن مولکولی زیاد دارای پیوند عرضی و واکنش‌هایی که به کopolymer شدن منجر می‌شود [۲].

وجود پیوند اتری در پلی‌اترهای پایان‌یافته با هیدروکسیل به دلیل افزایش قطبیت و انعطاف‌پذیری مطلوب موجب ایجاد خواص مکانیکی دماکم عالی در محصول نهایی می‌شود که به‌طور معمول به‌عنوان پیش‌سازهای پلی‌یورتان مورد توجه قرار می‌گیرند [۳]. تراتان (Terathane) پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) کopoly اتری دسته‌ای تصادفی از پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) و تراتان است. تراتان نام تجاری پلی‌تتراهیدروفوران تولیدی شرکت DuPont است. نخستین بار در سال ۲۰۰۴، Comfort و همکاران اطلاعات کلی مربوط به سنتز PEG را ارائه دادند [۴]. این پلیمر به روش واپلیمرشدن از پلی‌تتراهیدروفوران (PTHF) و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) قابل سنتز است. در کopolymerهای پلی‌تتراهیدروفوران و پلی‌اتیلن گلیکول، پلی‌تتراهیدروفوران بخش انعطاف‌پذیر با دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) کمتر از ۸۲/۵- °C و پلی‌اتیلن گلیکول بخش سخت با دمای انتقال شیشه‌ای °C ۵۸/۳- را تشکیل می‌دهند [۵]. محصول باید به‌طور مطلوب بین ۴۵٪ تا ۵۵٪ وزنی از هر یک از دو واکنش‌دهنده و وزن مولکولی ۲۷۰۰-۳۴۰۰ g/mol داشته باشد. ساختار TPEG در شکل ۲ نشان داده شده است [۶].

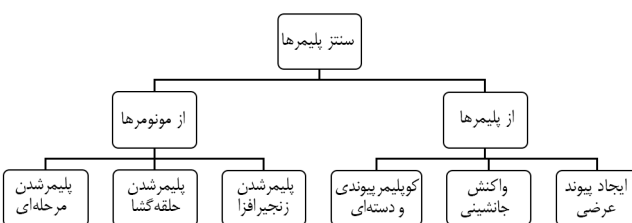
دسترسی به ماده شیمیایی TPEG به دلیل مقررات بین‌المللی حمل و نقل اسلحه (International Traffic in Arms Regulations, ITAR) محدود است که برای تجارت و اشتراک‌گذاری اطلاعات کالاهای

مربوط به امور دفاعی اعمال می‌شود. از آنجاکه حق ثبت اختراع آزمایشگاه بالستیک Algani (ABL) منقضی شده است، امکان سنتز TPEG و آزمایش آن به‌عنوان یک رزین فراهم شده است [۷]. نوع تصادفی این کopolymer که با نام پلی‌اتر پایان‌یافته با هیدروکسیل (HTPE) نیز با کopolymer شدن کاتیونی از مونومرهای اتیلن اکسید (EO) و تتراهیدروفوران (THF) در مجاورت اتیلن گلیکول (EG) به‌عنوان منبع پروتون و نیز تترافلوئوروپوریک اسید (HBF₄) به‌عنوان کاتالیزگر در دمای °C ۲۰- سنتز شده است [۷،۸]. همچنین مشخص شده است، خواص فیزیکی و گرمایی دو کopolymer HTPE و TPEG تقریباً مشابه هم هستند [۹]. ولی هنگام استفاده در محصول نهایی، کopolymer تصادفی و دسته‌ای عملکرد کاملاً متفاوتی نشان می‌دهند [۱۰]. برای سنتز کopolymer دسته‌ای دو روش سه‌دسته‌ای و واپلیمرشدن وجود دارد که روش اخیر به‌عنوان روش صنعتی استفاده می‌شود.

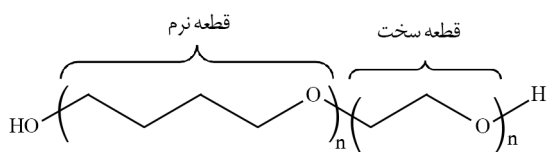
کاربرد پلی‌اتر دسته‌ای

کopolymer دسته‌ای پلی‌تتراهیدروفوران پلی‌اتیلن گلیکول به‌عنوان پیش‌پلیمر سامانه پیونده پیش‌ران‌های جامد، آستری‌های پیش‌ران و همچنین مواد منفجره پلاستیکی (polymer-bonded explosive) به‌کار برده می‌شود. پیش‌ران جامد یک کامپوزیت با بستر پلیمر و بار جامد، شامل اکسنده و سوخت فلزی است. در حال حاضر، پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) پرکاربردترین و متداول‌ترین پیش‌پلیمر در این صنعت است [۱۱،۱۲].

کopolymerهای دسته‌ای پلی‌اتری به دلیل خواص غیرحساس درخور توجه که در شرایط خطرناک (گرما، انفجار، موج انفجار و ضربه و غیره) نشان می‌دهند به‌عنوان جایگزین مناسبی برای HTPB طراحی و معرفی شده‌اند. ایمنی گرمایی مواد پرانرژی از چالش‌های این صنعت است. پیش‌ران‌های برپایه پلی‌اتر در آزمون‌های مربوط به گرماسازی (گرمادهی آهسته مهمات) پاسخ سوزش معمولی را نشان می‌دهند، درحالی‌که پاسخ پیش‌ران متداول HTPB به‌صورت انفجار است [۱۳،۱۴].



شکل ۱- انواع پلیمرشدن با توجه به نوع ماده اولیه [۲].



شکل ۲- ساختار TPEG [۶].

سنتز TPEG به روش واپلیمرشدن شیمیایی

واپلیمرشدن (مرحله اول)

واپلیمرشدن شیمیایی PTHF

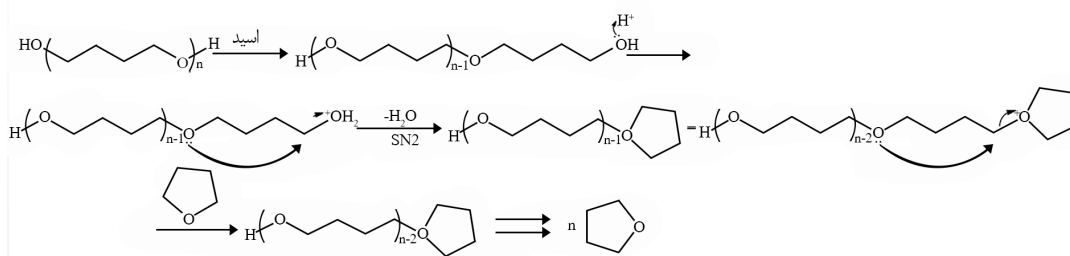
این سنتز در دمای °C ۱۵۰-۹۰ انجام می‌شود. با توجه به دمای آغاز واپلیمرشدن گرمایی PTHF و PEG که به ترتیب برابر ۳۶۰ و °C ۳۲۵ است، مشخص می‌شود که واپلیمرشدن به‌عنوان اولین مرحله واکنش از نوع واپلیمرشدن شیمیایی است [۱۵، ۱۶]. در مرحله واپلیمرشدن، دو پلیمر PTHF و PEG با کاتالیزگر اسیدی وارد واکنش شیمیایی می‌شوند. واپلیمرشدن PTHF با فرایند واپلیمرشدن حلقه‌بسته به‌کمک کاتالیزگر اسیدی انجام می‌شود. نسبت جرم کاتالیزگر به PTHF، نقش مهمی در سرعت تخریب ایفا می‌کند. به‌طور منطقی، هر چه نسبت کاتالیزگر به PTHF بیشتر باشد، سینتیک واکنش پیچیده‌تر است. مشخص شد، تجزیه PTHF با وزن مولکولی کمتر (۱۰۰۰ g/mol) سریع‌تر از PTHF با وزن مولکولی بیشتر (۲۰۰۰ g/mol) در شرایط مشابه واکنش است. هنگامی که گروه پایانی پلیمر PTHF هیدروکسیل باشد، واپلیمرشدن با اسید انجام می‌شود. ولی هنگامی که گروه استیل گروه پایانی PTHF باشد، واپلیمرشدن در مجاورت کاتالیزگر اسیدی انجام نمی‌شود.

PTHF را می‌توان با استفاده از اسیدهای لوویس و پروتونی (کاتالیزگرهای برپایه آهن مثل آهن کلرید (FeCl₃) و کاتالیزگرهای برپایه روی مانند روی ۳-فلوئورومتان سولفونات (Zn(OTf)₂) و سولفوریک اسید (H₂SO₄) به‌عنوان کاتالیزگر با بازده تا ۹۵٪ به THF تجزیه کرد. با توجه به دردسترس بودن و همچنین سهولت استفاده، سولفوریک اسید می‌تواند به‌عنوان کاتالیزگر انتخاب شود. درمقابل، کاتالیزگرهای برپایه آهن و برپایه روی همانند سولفوریک اسید دردسترس نبوده و در معرض هوا ناپایدار هستند. همچنین، واکنش ناخواسته با پلی‌اتیلن گلیکول انجام می‌دهند که این عوامل باعث عدم به‌کارگیری آن‌ها در این واکنش شده است [۱۷-۱۹].

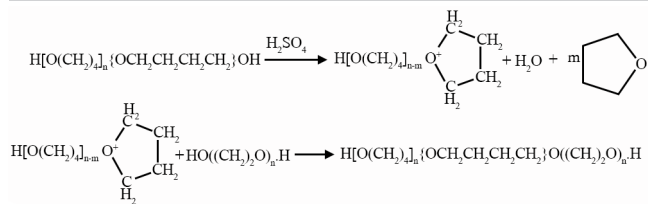
تخریب PTHF که مرحله آغاز واکنش سنتز به روش واپلیمرشدن است از گروه‌های انتهایی OH به‌جای پیوندهای اتری C-O-C در مولکول‌ها شروع می‌شود. یک سازوکار تخریب مطابق شکل ۳ پیشنهاد شده است. بخش اول سازوکار تخریب، نوعی واکنش افزایشی-حذفی است که در آن آب به‌عنوان گروه ترک‌کننده عمل می‌کند. آب گروه ترک‌کننده خوبی است چرا که pK_a (منفی لگاریتم ثابت تفکیک اسید (K_a)) اسید مزدوج (H₃O⁺) برابر ۱/۷- است. هر چه مقدار pK_a یک اسید مزدوج کمتر باشد، گروه ترک‌کننده بهتری در نظر گرفته می‌شود. بدین منظور، ابتدا گروه OH انتهایی برای تولید کاتیون اکسونیوم پروتون‌دار می‌شود. سپس اتم اکسیژن اتر داخلی با واکنش SN₂ به کربن انتهایی متصل می‌شود تا کاتیون تتراهیدروفورانیل و آب تولید کند. در ادامه کاتیون میانی به سمت واکنش SN₂ بیشتر فعال می‌شود و تحت حمله هسته‌دوستی اتم اکسیژن داخلی قرار می‌گیرد تا کاتیون تتراهیدروفورانیل و THF بعدی را ایجاد کند. این سازوکار خودانتقالی در طول فرایند تخریب ادامه می‌یابد تا n مولکول THF ایجاد شود. استفاده از سولفوریک اسید به‌عنوان کاتالیزگر برای واپلیمرشدن PTHF به تولید نوعی محصول جانبی سولفات استر نیز منجر می‌شود [۲۰].

واپلیمرشدن PEG

PEG با استفاده از کاتالیزگرهای برپایه آهن (FeBr₃ و FeCl₃) و روی (Zn(OTf)₂ و ZnCl₂) و رزین‌های تعویض یون (مونت‌موریلونیت ((H⁺-mont)) قابلیت واپلیمرشدن را دارد. براساس شکل ۴، وجود واحدهای تکرارشونده اتر می‌تواند با فلزات واسطه واکنش نشان دهد که باعث فعال شدن گروه‌های اتر می‌شود. در واکنش واپلیمرشدن PEG، افزودن واکنشگرهای هسته‌دوست (مانند کربوکسیلیک اسیدها و کلرید اسیدها) به اترهای فعال شده موجب می‌شود تا محصولات واپلیمرشدن به‌صورت مونومرهای کلرواستر به‌دست آید. کلرواسترهای سنتز شده می‌توانند منابع مناسبی برای سنتز مونومرهای مانند وینیل استرها، هالویدرین‌ها یا وینیل کلرید



شکل ۳- سازوکار واپلیمرشدن PTHF با کاتالیزگر اسیدی [۱۹].



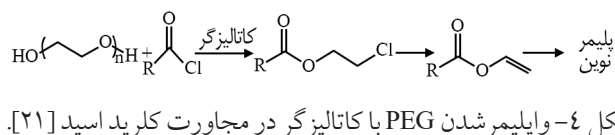
شکل ۶- واکنش PEG و PTHF در مجاورت H_2SO_4 و سنتز TPEG [۵،۲۳].

- مدت زمان واکنش؛
- وزن مولکولی مواد اولیه؛
- نسبت مولی کاتالیزگر به مواد اولیه و غلظت کاتالیزگر؛
- نوع کاتالیزگر و
- فشار محیط واکنش.

در شکل ۶ سازوکار سنتز TPEG نشان داده شده که واکنش غالب در میان سایر واکنش‌های احتمالی است. یون اکسونیوم تولیدشده از واپلیمر شدن PTHF با گروه هیدروکسیل انتهای PEG تحت یک واکنش پرسرعت قرار می‌گیرد و کوپلیمر دسته‌ای به دست می‌آید [۵،۲۳].

قسمت اول شکل ۶، مرحله واپلیمر شدن و آزاد شدن THF است. در این مرحله، تولید بیشتر THF بیانگر واپلیمر شدن افزون‌تر زنجیرهای PTHF و پیشرفت بیشتر واکنش است. برای انجام کامل واکنش، آب تولیدی با استفاده از تقطیر در فشار کمتر از ۱ atm از محیط واکنش حذف می‌شود. در انتهای کار، واکنش با استفاده از پایان‌دهنده واکنش (آب) پایان می‌یابد که مقدار آن برابر با وزن مواد اولیه است. با توجه به فرایند واکنش اسید با دو پلیمر واکنش‌دهنده و همچنین محدوده دمای سنتز (130°C)، احتمال تشکیل پیوند دوگانه در هنگام واپلیمر شدن PEG (در دمای 170°C) بسیار کم است. واکنش ناخواسته طی این واکنش تولید سولفات استر است. پس از اتمام واکنش برای آبکافت سولفات استرها، محصول در دمای $120-100^\circ\text{C}$ بازروانی می‌شود [۲۴].

اگر A نشانگر یک قطعه B، PTHF یک قطعه PEG و m عدد طبیعی برابر ۱ یا بزرگ‌تر باشد، نمای سنتز کوپلیمر TPEG مطابق با شکل ۷ خواهد بود. در این کوپلی اتر، قطعات به صورت دسته‌ای



شکل ۴- واپلیمر شدن PEG با کاتالیزگر در مجاورت کلرید اسید [۲۱].

باشند که در ادامه می‌توانند پلیمر شوند و مواد باکیفیت تولید کنند (شکل ۴) [۱۹-۲۱،۲۲]. در جدول ۱، بازده واپلیمر شدن پلی اترها در مجاورت سولفوریک اسید نشان داده شده است. واکنش PEG با کاتالیزگر اسیدی H_2SO_4 برخلاف PTHF باعث تجزیه کامل و تولید مونومر نمی‌شود [۲۰]. احتمالاً H_2SO_4 باعث آب‌گیری از PEG و محصولات در شکل ۵ شود.

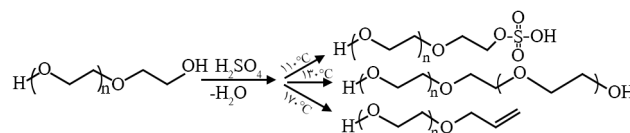
جفت شدن

در این مرحله، که مرحله انتشار است، محصولات واکنش کاتالیزگر اسیدی با پلیمر PTHF یا همان یون اکسونیوم تتراهیدروفورانیل با گروه‌های OH انتهای پلیمر PEG موجود در ظرف واکنش می‌دهند. آب پایان‌دهنده واکنش است که پس از رسیدن به وزن مولکولی مطلوب اضافه می‌شود.

واکنش سنتز TPEG

در این واکنش، پلی اتیلن گلیکول و پلی تتراهیدروفوران با نسبت مولی برابر در دمای $110-150^\circ\text{C}$ و فشار کمتر از ۱ atm استفاده می‌شود. نسبت مولی کاتالیزگر اسیدی به هر یک از پلیمرهای اولیه برابر یک پنجم ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PTHF}=0/2$) است. در این واکنش عوامل متغیر زیر بر بازده واکنش، ریزساختار و وزن مولکولی محصول نهایی اثر زیادی دارند:

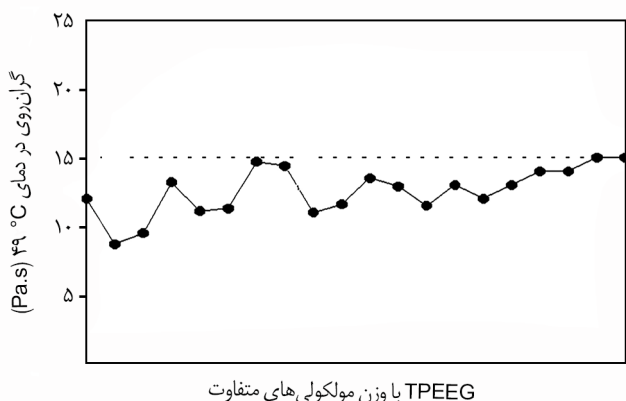
- دمای واکنش؛



شکل ۵- عدم تولید مونومر در واکنش PEG با H_2SO_4 .

جدول ۱- بازده واپلیمر شدن پلی اترها در مجاورت کاتالیزگر اسیدی (H_2SO_4) [۲۰].

بازده (%)	محصول	زمان (min)	دمای واکنش ($^\circ\text{C}$)	پلیمر
>۹۵	THF	۱۵	۱۳۰	PTHF پایان‌یافته با هیدروکسیل
<۱	-	۱۵	۱۳۰	PTHF پایان‌یافته با استیل
<۱	-	۱۵	۱۳۰	PEG



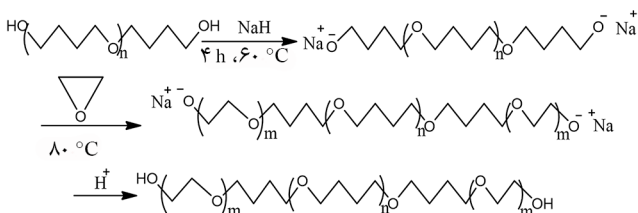
شکل ۹- محدوده گرانروی TPEG [۴].

عمل کنند. پیوندهای عرضی فیزیکی برگشت پذیر گرمایی در قطعه سخت (دسته‌های EO حاصل از PEG) باعث پایداری ابعادی و افزایش مقاومت در برابر حلال می‌شوند. ازدیاد درصد THF در این کوپلیمر باعث افزایش قطعه نرم (دسته‌های THF حاصل از PTHF) و افزایش ازدیاد طول کوپلیمر می‌شود [۵].

سنتز کوپلیمر سه‌دسته‌ای PEG-PTHF-PEG

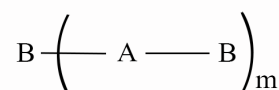
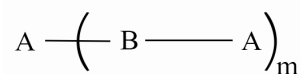
روش دیگر برای سنتز کوپلیمر دسته‌ای THF و EG استفاده از پلیمر شدن آنیونی حلقه‌گشا برای تهیه کوپلیمرهای سه‌دسته‌ای PEG-PTHF-PEG است. این روش استفاده کمتری دارد و به‌طور صنعتی استفاده نمی‌شود و واکنش در حلال THF انجام می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، در مرحله آغازش این واکنش پلی‌تراهیدروفوران با سدیم هیدرید NaH واکنش می‌دهد. یونش هیدروکسیل‌های انتهای PTHF به‌وسیله NaH انجام می‌گیرد. در این واکنش از PTHF حامل الکلات سدیم به‌عنوان ماکروآغازگر استفاده شد.

مقدار هیدروکسیل‌های یونیده در PTHF باید کمتر از ۵۰٪ باشد تا از آزاد شدن مونومر THF از آغازگر (PTHF) جلوگیری شود. در ادامه برای تشکیل کوپلیمر دسته‌ای، مونومر اتیلن اکسید EO به واکنش اضافه می‌شود. در این واکنش، تغذیه دقیق NaH نیاز نیست.



شکل ۱۰- سنتز کوپلیمر سه‌دسته‌ای EO-PTHF-EO [۲۶].

A — B

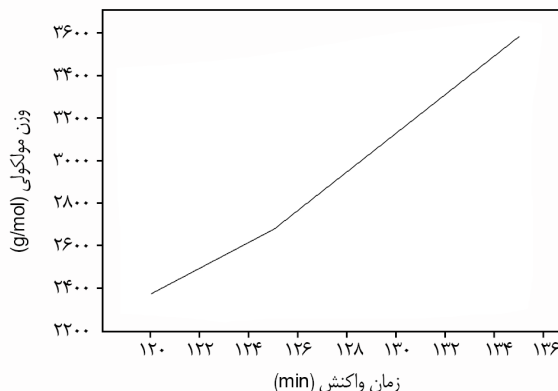


شکل ۷- طرح کلی تشکیل کوپلیمر TPEG [۵].

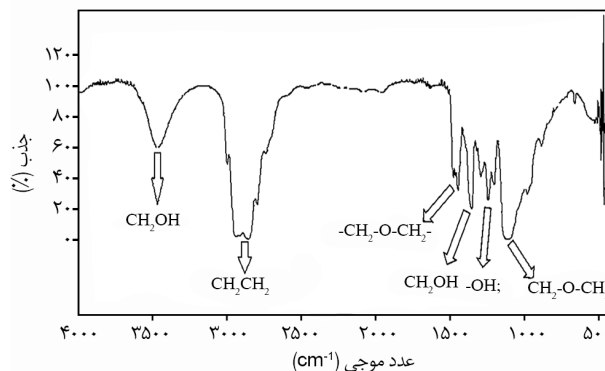
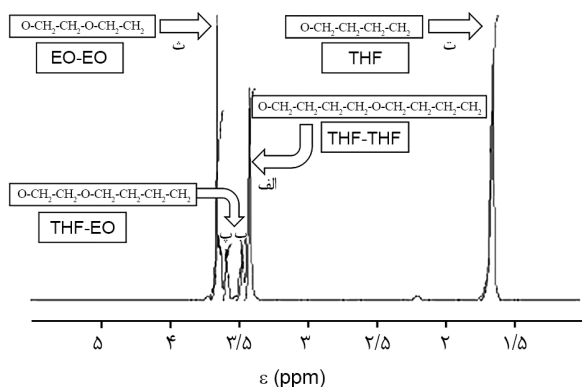
در کنار هم قرار می‌گیرند. از سویی، به‌دلیل خاصیت جفت شدن تصادفی دسته‌ها و نیز تصادفی بودن طول هر دسته، این کوپلیمر با نام کوپلی اتر دسته‌ای تصادفی شناخته می‌شود [۵].

در طول سنتز، وزن مولکولی نسبی پلی اتر پایان یافته با هیدروکسیل با افزایش مدت زمان واکنش افزایش می‌یابد (شکل ۸). دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش وزن مولکولی و افزایش نسبت مولی THF/EO کاهش می‌یابد [۲۵]. چگالی نیز با کاهش مقدار THE/EO افزایش می‌یابد. گرانروی مطابق معمول با افزایش وزن مولکولی و نظم فضایی افزایش و با افزایش دما گرانروی کاهش می‌یابد. نسبت THF/EO نیز بر گرانروی اثر دارد و در وزن مولکولی یکسان با افزایش این نسبت مقدار گرانروی کاهش می‌یابد. با توجه به ارائه Comfort و شکل ۹ محدوده گرانروی TPEG با نسبت‌های متفاوت THF/EO و وزن مولکولی متفاوت در دمای ۴۹ °C برابر P ۱۵-۸ است [۴، ۲۴].

کوپلیمر TPEG دارای دو قطعه نرم و سخت است. دسته‌های PEG قطعه سخت و دسته‌های PTHF بخش نرم کوپلیمر TPEG را تشکیل می‌دهند. قطعه‌های سخت می‌توانند بلوری شوند و به‌عنوان نقاط اتصال عرضی یافته فیزیکی برگشت پذیر گرمایی



شکل ۸- اثر زمان واکنش بر وزن مولکولی TPEG در دمای ۱۳۰ °C، سولفوریک اسید ۲۵٪ و فشار ۵۰ mbar [۲۴].



شکل ۱۲- طیف ¹H NMR کولیمیر دسته‌ای PTHF و PEG [۹].

شکل ۱۱- طیف FTIR کولیمیر دسته‌ای PTHF و PEG [۲۷، ۷].

استفاده می‌شود. برای انجام آزمون لایه نازکی از نمونه میان دو صفحه سدیم کلرید قرار داده می‌شود. در طیف FTIR کولیمیر TPEG (شکل ۱۱)، سه نوار جذب اصلی در نواحی ۱۱۱۵، ۲۸۶۰ و 3475 cm^{-1} با نوارهای کوچک‌تر در حدود 1355 cm^{-1} و 1450 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۷]. نوارهای اصلی جذب این کولیمیر در جدول ۲ نشان داده شده است [۹].

زیرا واکنش تبادل میان مرکز فعال الکلات و گروه هیدروکسیل بسیار سریع‌تر از سرعت شروع است که به رشد هم‌زمان زنجیرهای پلیمری منجر می‌شود. در نتیجه، فرایند سنتز بسیار آسان‌تر می‌شود. باید به این نکته اشاره کرد که پلیمر شدن از نظر فنی نیاز دارد که تمام حلال‌ها و واکنش دهنده‌ها به شدت خشک و گاززدایی شوند و خلوص هیدرید سدیم بسیار مهم است. یک مشکل احتمالی در سنتز این است که NaOH که از واکنش NaH با آب به وجود می‌آید، می‌تواند باعث پلیمر شدن EO و ایجاد هوموپلیمرها شود. برای پایانش واکنش کولیمیر شدن می‌توان از رزین تبادلگر یون Amberlite IR-120(+) resin استفاده کرد که با تبادل یون هیدروژن با کاتیون سدیم باعث توقف واکنش می‌شود [۲۵].

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (¹H NMR)

در آزمون ¹H NMR از کلروفرم دوتریم‌دار (CDCl_3) به‌عنوان حلال و تترامتیل سیلان (TMS) به‌عنوان مرجع استفاده می‌شود. با توجه به طیف‌های ¹H NMR مشخص شد، پروتون‌های موقعیت گاما و بتای THF ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) سیگنال جداگانه‌ای در ۱/۱-۶/۷ ppm می‌دهند (پیک F در شکل ۱۲). پروتون‌ها در گروه $-\text{OCH}_2-$ موجود در EO و THF یک الگوی سیگنال مختلط در ۳/۴۰-۳/۷۵ ppm ارائه می‌دهند (پیک‌های A و D). بنابراین، ترکیب کلی کولیمیر از ادغام هر دو گروه سیگنال تعیین می‌شود. پیک D در شکل ۱۲ مربوط به پروتون‌های گروه‌های CH_2 در

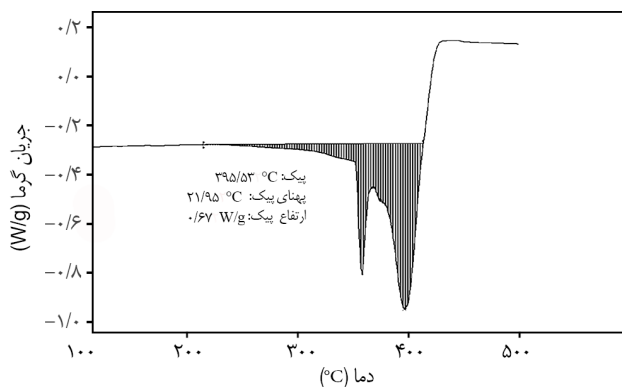
شناسایی TPEG

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

به‌منظور تعیین ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی محصول سنتز شده از آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

جدول ۲- نوارهای اصلی جذب FTIR کولیمیر دسته‌ای PTHF و PEG [۹].

عدد موج (cm^{-1})	عنوان
~۳۴۷۶	O-H کششی در الکل نوع اول با پیوند هیدروژنی ($\text{CH}_2\text{OH}-$)
~۲۸۶۰	CH_2 کششی متقارن در گروه متیلن ($-\text{CH}_2-$)
~۱۴۵۰	تغییر شکل CH_2 در گروه اتر ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$)
~۱۳۵۵	تغییر شکل در صفحه O-H در الکل نوع اول ($\text{CH}_2\text{OH}-$)
~۱۲۴۵	OH الکل نوع اول
~۱۱۱۵	کشش نامتقارن C-O-C در گروه اتر ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$)



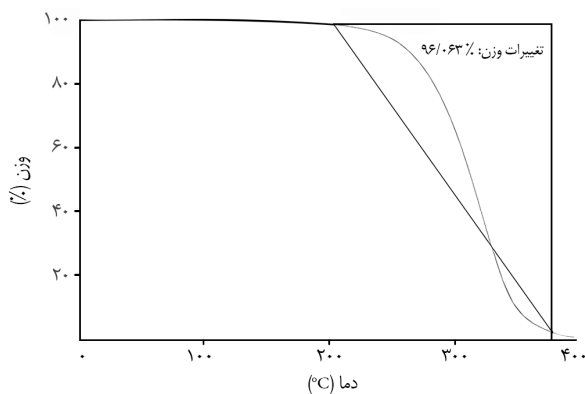
شکل ۱۵- گرمانگاشت DSC دما زیاد کوپلیمر TPEG [۹].

شد، پیک در محدوده ۲۵ ppm مربوط به کربن گروه‌های CH_2 در موقعیت‌های بتا و گاما در یک قطعه THF ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) است. پیک سه‌گانه در محدوده ۷۰ ppm نیز به گروه‌های CH_2 در موقعیت آلفا در هر دو قطعه EO و THF، ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2$) مربوط است [۹، ۲۵-۳۰].

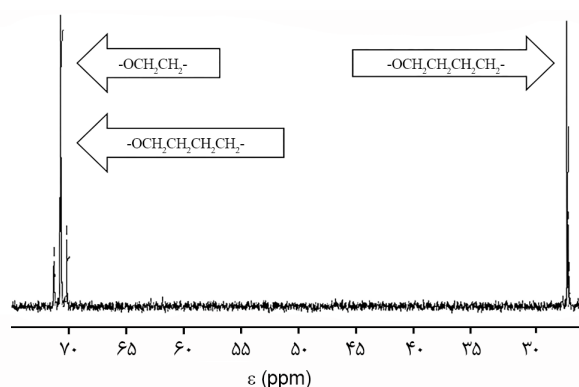
گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

از DSC دمایی برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و همچنین دمای ذوب رزین استفاده می‌شود. مطابق شکل ۱۴، از بررسی دو پیک گرماگیر با شدت‌های متفاوت در منحنی گرمانگاشت TPEG، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای و ذوب TPEG به ترتیب برابر ۷۳/۵- و $8/74^\circ\text{C}$ به دست می‌آید [۹، ۱۰].

منحنی گرمانگاشت DSC دما زیاد برای TPEG در شکل ۱۵ آورده شده است. طبق این منحنی، هیچ رویداد گرمایی زیر 360°C رخ نمی‌دهد و یک پیک گرماگیر اصلی در حدود 390°C وجود دارد که مربوط به تجزیه گرمایی است. مقدار گرمای مربوط به واکنش تجزیه کوپلیمر با محاسبه سطح زیر نمودار پیک گرماگیر به دست می‌آید. انرژی مورد نیاز برای تجزیه کوپلیمر TPEG برابر



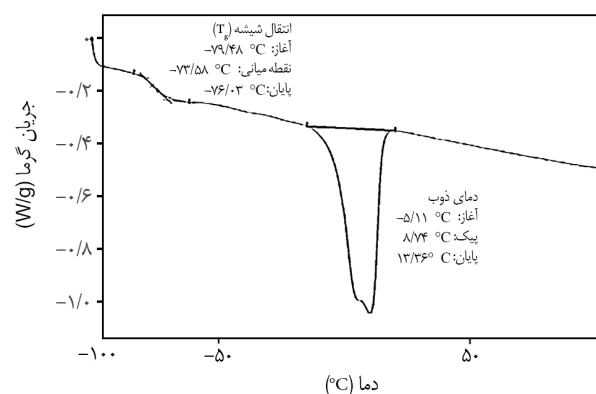
شکل ۱۶- گرمانگاشت TGA کوپلیمر TPEG [۲۴].

شکل ۱۳- طیف ^{13}C NMR کوپلیمر دسته‌ای PTHF و PEG [۹].

موقعیت‌های آلفا در بخش EO-EO، ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) و پیک C مربوط به پروتون‌های گروه‌های CH_2 در موقعیت‌های آلفا در بخش EO-THF، ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) است. پیک B متعلق به پروتون‌های گروه‌های CH_2 در موقعیت‌های آلفا در بخش THF-EO، ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}$) و پیک A مربوط به پروتون‌های گروه‌های CH_2 در موقعیت‌های آلفا در بخش THF-THF، ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) است. در طیف TPEG، پیک‌های مربوط به بخش‌های THF-THF و EO-EO (A و D) قوی‌تر از بخش‌های EO-THF یا THF-EO (B و C) است. اکثر پیوندهای تشکیل شده مربوط به مونومرهای مشابه (THF-THF یا EO-EO) بوده و پیوندهای میان دو مونومر غیرمشابه (EO-THF یا THF-EO) سهم کمتری دارند. این مسئله نشان می‌دهد، مونومرها به‌طور دسته‌ای در کوپلیمر قرار گرفته‌اند. طیف ^1H NMR کوپلیمر PEG و PTHF در شکل ۱۲ نشان می‌دهد، کوپلیمر دسته‌ای PTHF و PEG دارای نوعی ساختار کوپلیمر دسته‌ای است [۹، ۲۸، ۲۹].

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای کربن (^{13}C NMR)

پس از تجزیه و تحلیل طیف ^{13}C NMR مطابق شکل ۱۳ مشخص



شکل ۱۴- گرمانگاشت DSC دما کم کوپلیمر TPEG [۹].

جدول ۳- خواص کلی TPEG [۴،۹،۲۱،۳۱].

رطوبت (%)	موازنه اکسیژن (%)	عدد هیدروکسیل (mgKOH/g)	دمای میکروبیوری شدن (°C)	گرمای ذوب (J/g)	دمای ذوب (°C)	T _g (°C)	گران‌روی در ۴۹ °C (P)	M _n (g/mol)	THF/EO	نمونه
۰/۰۵	-۲۲۰/۵	۳۲/۲۶	-	۲۸/۴	۸/۷	-۷۵/۷	۱۲	۴۰۰۰	۱	TPEG
۰/۰۵	-۲۲۰/۵	-	۷/۴	-	۲۳-۳۳	-	-	۴۹۱۰	۰/۹۴	سده‌ستهای

استفاده از پیوندهای عرضی فیزیکی میان قطعه سخت (دسته‌های EO حاصل از PEG) باعث پایداری ابعادی و افزایش مقاومت در برابر حلال می‌شود. افزایش درصد THF در کوپلیمر باعث افزایش قطعه نرم (دسته‌های THF حاصل از PTHF) و ازدیاد طول کوپلیمر می‌شود. TPEG با استفاده از آزمون‌های مختلف قابلیت شناسایی دارد. اکثر پیوندهای تشکیل شده مربوط به مونومرهای مشابه (THF-THF یا EO-EO) بوده و پیوندهای میان دو مونومر غیرمشابه (THF-EO یا EO-THF) سهم کمتری دارند. این مسئله بیانگر آن است که مونومرها به صورت دسته‌ای در کوپلیمر قرار گرفته‌اند. در این کوپلی‌اتر، قطعات به صورت دسته‌ای در کنار هم قرار می‌گیرند. از سویی به دلیل خاصیت جفت‌شدن تصادفی دسته‌ها و نیز تصادفی بودن طول هر دسته، این کوپلیمر با نام کوپلی‌اتر دسته‌ای تصادفی شناخته می‌شود. از بررسی دو پیک گرماگیر با شدت‌های متفاوت در گرمانگاشت TPEG، دمای انتقال شیشه‌ای و ذوب TPEG به ترتیب برابر ۷۳/۵- و ۸/۷۴ °C و انرژی موردنیاز برای تجزیه کوپلیمر TPEG برابر ۱۴۹ Jg⁻¹ به دست می‌آید.

۱۴۹ Jg⁻¹ است [۹،۱۰].

تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA)

مطابق شکل ۱۶، با توجه به منحنی گرمانگاشت TGA مشخص می‌شود که تخریب کوپلیمر TPEG از دمای حدود ۱۸۰ °C آغاز می‌شود و در دمای حدود ۴۰۰ °C پایان می‌یابد [۲۴]. خواص دو کوپلی‌اتر دسته‌ای در جدول ۳ درج شده است.

نتیجه‌گیری

پلی‌ال‌ها از پیش‌سازهای پلی‌یورتان هستند. دو روش سنتز برای پلی‌اتر دسته‌ای وجود دارد که روش واپلیمرشدن به دلیل سادگی به‌طور صنعتی استفاده می‌شود. در روش واپلیمرشدن مواد اولیه پلیمری (PEG و PTHF) با کاتالیزگر اسیدی واکنش می‌دهند. واکنش دارای دو مرحله واپلیمرشدن و جفت‌شدن است. TPEG با

مراجع

- William G.R. and Callister Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 10 ed., Wiley, New York, 536-549, 2018.
- Liliu W., *Cation-Catalyzed Ring-Opening Graft Co- and Terpolymerization. Photoinitiated Cation-Catalyzed Ring-opening Graft Graft Co- and Terpolymerization*, PhD Thesis, University of Michigan, 1980.
- Mason R., *Solid Propellants*, *Rubber Chem. Technol.*, **92**, 1-24, 2019.
- Comfort T., Shanholtz C., and Fletcher G., *Progress In HTPE Propellants*, *NDIA 39th Annual Gun and Ammunition/Missiles and Rocket Conference*, Baltimore, USA, 13-16, April 2004.
- Haren X., Zhu H., and Sun T., *Method of Synthesizing Block HTPE Copolymer*, *China Pat. Appl.* 201210547522, **4**, 2012.
- Esiyok H., *A Study on Hydroxyl Terminated Polyether Based Composite Propellants*, PhD Thesis, Middle East Technical University, 2016.
- Caro I.R., *Hydroxy-Terminated Polyether Binders For Composite Rocket Propellants*, PhD Thesis, Defence and Security, Cranfield University, 2006.
- Bednarek M., Kubisa P., and Penczek S., *Coexistence of Activated Monomer and Active Chain End Mechanisms in Cationic Copolymerization of Tetrahydrofuran with Ethylene Oxide*, *Macromolecules*, **32**, 5257-5263, 1999.
- Caro R. and Bellerby J., *Characterization and Comparison of Two Hydroxyl-Terminated Polyether Prepolymers*, *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.*, **9**, 351-364, 2010.
- Mao K., Xia M., and Luo Y., *Thermal and Mechanical Properties of Two Kinds of Hydroxyl-Terminated Polyether Prepolymers and the Corresponding Polyurethane Elastomers*,

- J. Elastomers Plast.*, **48**, 546–560, 2016.
11. Zhang H., Chang H., Li J., Li X., and Wang H., High-Strain-Rate Mechanical Response of HTPE Propellant Under SHPB Impact Loading, *AIP Adv.*, **11**, 035145, 2021.
 12. Wu W., Zhang X., Jin P., Zhao S., and Luo Y., Mechanism of PSAN Effect on Slow Cook-off Response of HTPE Propellant, *Thermochim. Acta*, **715**, 179291, 2022.
 13. Xue X., Ye Q., and Yu Y., Thermal Safety of Solid Rocket Motor with Complex Charge Structure, *Appl. Therm. Eng.*, **222**, 119932, 2023.
 14. Liang B., Zhang N., Zhang Z., Ren R., and Luo Y., Study on the Properties of the Liner of HTPE Propellant, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **82**, 70-74, 2021.
 15. Voorhees K.J., Baugh S.F., and Stevenson D.N., An Investigation of the Thermal Degradation of Poly(ethylene glycol), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **30**, 47-57, 1994.
 16. Cořta L., Cameron G., and Qureshi M.Y., The Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Poly(tetrahydrofuran) and Its Complexes with Libr and Lii, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 527-533, 2000.
 17. Enthaler S., Zinc(II)-Triflate as Catalyst Precursor for Ring-Closing Depolymerization of End-of-Life Polytetrahydrofuran to Produce Tetrahydrofuran, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39791, 2014.
 18. Enthaler S., Zinc-Catalyzed Depolymerization of Polyethers to Produce Valuable Building Blocks, *Catal. Lett.*, **144**, 850-859, 2014.
 19. Enthaler S. and Weidauer M., Low-Temperature Iron-Catalyzed Depolymerization of Polyethers, *Chemsuschem*, **5**, 1195-1198, 2012.
 20. Wang Y., Hou Y., and Song H., Ring-Closing Depolymerization of Polytetrahydrofuran to Produce Tetrahydrofuran Using Heteropolyacid as Catalyst, *Polym. Degrad. Stab.*, **144**, 17-23, 2017.
 21. Enthaler S. and Weidauer M., Zinc-Catalyzed Depolymerization of Artificial Polyethers, *Chem. Eur. J.*, **18**, 1910-1913, 2012.
 22. Maeno Z., Midogochi K., Mitsudome T., Mizugaki T., and Jitsukawa K., Synthesis of Glycol Diesters Through the Depolymerization of Polyethylene Glycols with Carboxylic Acids Using a Proton-Exchanged Montmorillonite Catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **59**, 832-835, 2018.
 23. Pruckmayr O., Block Copolyethers via Oxonium Copling of Poly(tetramethyleneether) Glycols, *US Pat.* 5,284,980, 1994.
 24. Morkeseth H. and Sorensen S.J., Preparation of TPEG, and Curing and Characterization of TPEG-Based Polymer Matrices, <https://www.ffi.no/en/publications-archive/fremstilling-av-tpeg-og-herding-og-karakterisering-av-tpeg-baserte-polymermatriser>, available in 26 June 2020.
 25. Fan W.W., Fan X.D., Tian W., Liao X.Q., Zhang W.B., Mu C.G., and Kong J., Poly(ethylene glycol)-Poly(tetrahydrofuran)-Poly(ethylene glycol) Triblock Copolymer: Synthesis, Crystallization Behavior and Novel Morphology, *Express Polym. Lett.*, **7**, 416-430, 2013.
 26. Song X., Wang W., and Xin-Hao L., Review on HTPE Propellants, *Chin. J. Energ. Mater.*, **16**, 349-352, 2008.
 27. Wen X., Zhang G., Chen K., Yuan S., and Luo Y., Enhancing the Performance of an HTPE Binder by Adding a Novel Hyperbranched Multi-arm Azide Copolyether, *Prop. Explos. Pyrotech.*, **45**, 1–12, 2020.
 28. Zhang F.X., Fan W., and Zhou X., Study of Anionic Ring-Opening Polymerization and Macromolecular Structure Characterization for Poly(ethylene oxide)-Poly(tetrahydrofuran)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer, *Asian J. Chem.*, **26**, 6391-6395, 2014.
 29. Hovetborn T., Holscher M., Keul H. and Hocker H., Poly(ethylene oxide-co-tetrahydrofuran) and Poly(propylene oxide-co-tetrahydrofuran): Synthesis and Thermal Degradation, *Rev. Roum. Chim.*, **51**, 781, 2006.
 30. Bednarek M. and Kubisa P., Mechanism of Cyclics Formation in the Cationic Copolymerization of Tetrahydrofuran with Ethylene Oxide in the Presence of Diols, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2443-2447, 1999.
 31. Deluca L., Innovative Solid Formulations for Rocket Propulsion, *Eurasian Chem. Technol. J.*, **18**, 181-196, 2016.