

Optimization of Factors Affecting the Synthesis of Polypropylene Glycol/Polyglycidyl Nitrate/ Polypropylene Glycol Triblock Copolymer and Evaluation of Its Thermal Properties

Tayebe Khanlari¹, Yadollah Bayat^{1*}, and Mohammad Bayat²

1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 16765-3454, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Imam Khomeini International University, P.O. Box 34149-16818, Qazvin, Iran

Received: 24 September 2019, accepted: 18 April 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Polyglycidyl nitrate (PGN) is used in the manufacture of propellant elastomers due to its properties such as highly energetic composition, high density, high oxygen balance, high explosion enthalpy and suitable compatibility with other components. In addition to its desirable properties, this polymer has disadvantages such as high glass transition temperature, poor mechanical properties, and low content of total solid. Also, its elastomer can undergo decuring process. To remedy these disadvantages, its copolymers are prepared using polymers with optimal thermal and mechanical properties.

Methods: In this research an energetic polypropylene glycol/polyglycidyl nitrate/polypropylene glycol (PPG/PGN/PPG) triblock copolymer was synthesized for the first time by cationic ring-opening polymerization of propylene oxide and PGN as macroinitiator, in the presence of boron trifluoride etherate ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) as the catalyst. The effect of temperature and catalyst content on molecular weight and reaction yield was investigated. The obtained product was characterized by FTIR, GPC, and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Also, the thermal properties of the copolymer were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

Finding: The results showed that by increasing the temperature from 0 to 15°C, the conversion and yield increased. On the other hand, due to the low boiling point of propylene oxide (34°C) and the exothermic reaction, it is impossible to increase the reaction temperature above 15°C. By increasing the catalyst content from 0.2% to 1% by weight of the initiator, the polymer molecular weight increased and the highest yield was achieved in presence of 1% by weight of the catalyst, but by increasing the catalyst content from 1 to 1.5 weight percent, yield and molecular weight have decreased due to the development of adverse reactions. Studies by TGA and DSC showed an increase in thermal stability and a decrease in glass transition temperature of the copolymer compared to PGN.

Keywords:

poly glycidyl nitrate,
propellant,
triblock copolymer,
propylene oxide,
thermal properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: y_bayat@mut.ac.ir

Please cite this article using:

Khanlari T., Bayat Y., and Bayat M., and Tabasizadeh M., Optimization of Factors Affecting the Synthesis of Polypropylene Glycol/ Polyglycidyl Nitrate/Polypropylene Glycol Triblock Copolymer and Evaluation of Its Thermal Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 63-73, 2020.

بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر تهیه کوپلیمر سه‌قطعه‌ای پلی پروپیلن گلیکول-پلی گلیسیدیل نیترات-پلی پروپیلن گلیکول و بررسی خواص گرمایی آن

طیبه خانلری^۱، یداله بیات^{۱*}، محمد بیات^۲

۱- تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، صندوق پستی ۳۴۵۴-۱۶۷۶۵

۲- قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۶۸۱۸-۳۴۱۴۹

دریافت: ۱۳۹۸/۷/۲، پذیرش: ۱۳۹۹/۱/۳۰

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌وسوم، شماره ۱،

صفحه ۷۳-۶۳، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1721

چکیده

فرضیه: پلی‌گلیسیدیل نیترات (PGN) به دلیل داشتن خواصی همچون انرژی تشکیل مناسب، چگالی، توازن اکسیژن و آنتالپی انفجار زیاد و سازگاری مناسب با سایر اجزا، در تهیه الاستومرهای پیشرفته به کار گرفته می‌شود. این پلیمر افزون بر خواص مطلوب عیب‌هایی از جمله دمای انتقال شیشه‌ای زیاد، خواص مکانیکی ضعیف و مقدار جامد کل کم دارد. همچنین، الاستومر آن می‌تواند متحمل واپخت شود. برای رفع این عیب‌ها، کوپلیمرهایی از آن با پلیمرهایی با خواص گرمایی و مکانیکی مطلوب تهیه می‌شود.

روش‌ها: در این پژوهش، برای اولین بار کوپلیمر سه‌قطعه‌ای پرانرژی پلی‌پروپیلن گلیکول-پلی‌گلیسیدیل نیترات-پلی‌پروپیلن گلیکول، PPG-PGN-PPG، با روش پلیمرشدن حلقه‌گشای کاتیونی پروپیلن اکسید، در مجاورت پلی‌گلیسیدیل نیترات به عنوان درشت‌آغازگر و بور تری‌فلوئورید اترات ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) به عنوان کاتالیزگر تهیه شد. اثر دما و مقدار کاتالیزگر بر وزن مولکولی و بازده واکنش بررسی شد. محصول به دست آمده با روش‌های سوانگاری ژل تراوا (GPC)، رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1\text{H NMR}$) و کربن ($^{13}\text{C NMR}$) و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) شناسایی شد. همچنین خواص گرمایی کوپلیمر با آزمون‌های گرموزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) مطالعه شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، با افزایش دما از 0°C به 15°C ، درصد تبدیل و بازده افزایش یافت. از سوی دیگر، با توجه به دمای جوش کم پروپیلن اکسید (34°C) و گرم‌آبودن واکنش، افزایش دمای واکنش به بیش از 15°C امکان‌پذیر نیست. همچنین با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۰/۲٪ به ۱٪ وزنی نسبت به آغازگر، وزن مولکولی پلیمر افزایش یافت و بیشترین بازده در ۱٪ وزنی کاتالیزگر به دست آمد. اما، با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۱٪ به ۱/۵٪ وزنی، بازده و وزن مولکولی به دلیل پیشرفت واکنش‌های جانبی کاهش یافت. مطالعات TGA و DSC افزایش پایداری گرمایی و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر تهیه شده را در مقایسه با PGN نشان داد.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

y_bayat@mut.ac.ir

واژه‌های کلیدی

پلی‌گلیسیدیل نیترات،

پیشرفته،

کوپلیمر سه‌قطعه‌ای،

پروپیلن اکسید،

خواص گرمایی

مقدمه

پیشرانده‌های جامد مرکب در تجهیزات و موشک‌های فضایی به‌کار گرفته می‌شوند [۱]. این پیشرانده‌ها از سه جزء اصلی تشکیل می‌شوند که شامل پلیمر آلی به‌عنوان پیونده (binder)، جزء پلیمری است که سایر اجزای جامد پیشرانده را در خود جای می‌دهد و پس از پخت موجب شکل‌دهی آمیزه می‌شود، اکسنده جامد غنی از اکسیژن شامل آمونیوم پرکلرات، آمونیوم نیترات، پتاسیم پرکلرات، هگزهیدرو ۱،۳،۵-تری‌نیترو ۱،۳،۵-تری‌آزین (research department explosive, RDX) یا اکتاهیدرو ۱،۳،۵،۷-ترانیترو ۱،۳،۵،۷-تترازواکتان (high melting explosive, HMX) و جزء سوم، سوخت فلزی قابل سوختن مانند آلومینیم، منیزیم، برلییم و بور بوده که منبع انرژی گرمایی اولیه است. افزون بر این سه جزء اصلی سایر اجزا مانند عوامل پخت، اصلاح‌کننده سرعت سوختن مانند آهن اکسید، کاتالیزگر پخت، نرم‌کننده و عوامل پیوندی نیز وجود دارند [۲-۵]. در این میان پیونده نقشی کلیدی در عملکرد پیشرانده دارد. پیونده‌ها، پلیمرهای آلی هستند که افزون بر اینکه نقش سوخت را ایفا کرده، به‌عنوان ماده نگه‌دارنده و ماتریس برای سایر اجزا عمل می‌کنند [۶،۷]. پلیمر مطلوب به‌عنوان پیونده برای پیشرانده‌های جامد مرکب باید گرانی و دمای انتقال شیشه‌ای کم، نسبت کربن به هیدروژن زیاد، قابلیت پخت در دمای کم، مقاومت کششی، ازدیاد طول (نمودار تنش-کرنش) و مدول یانگ مناسب داشته و سازگار با سایر اجزا باشد [۸،۹]. پیونده‌ها از لحاظ ساختار و مقدار انرژی به دو گروه کلی پیونده‌های خنثی و انرژی‌زا دسته‌بندی می‌شوند. از متداول‌ترین پیونده‌های خنثی در فرمول‌بندی مواد منفجره و پیشرانده‌ها می‌توان به پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB)، پلی‌کاپرولاکتون (PCL) و پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) اشاره کرد. این نوع پیونده‌ها به‌واسطه گرانی کم مقدار جامدپذیری زیادی دارند. خواص مکانیکی مطلوب نیز از مزیت‌های آن‌ها به‌شمار می‌آید. اما فرمول‌بندی پیشرانده دارای این نوع پیونده‌ها به‌دلیل خنثی بودن نوع پیونده، محدودیت عملکرد دارد [۴،۱۰]. بنابراین به‌دلیل نیاز به آمیزه‌های پرانرژی با حساسیت کم برای کاربرد در پیشرانده‌های فضایی، پلیمرها و نرم‌کننده‌های پرانرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند. پیونده پرانرژی، پلیمری است که در ساختار آن گروه‌های عاملی پرانرژی مانند آزید (N_3)، نیترامین ($-NNO_2$)، نیتريد (NO_2)، نیترات (ONO_2)، فلئورودی‌نیتريد ($-CF(NO_2)_2$) و دی‌فلئوروآمین ($-NF_2$) وجود داشته باشد. از پیونده‌های پرانرژی می‌توان به پلی‌گلیسیدیل نیترات (PGN)، گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP)، پلی‌اکسی‌تان‌ها، Poly(BAMO)، Poly(NIMMO)، Poly(AMMO) و نیتروپلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (NHTPB) اشاره کرد [۱۱،۱۲]. پیونده‌های خنثی نسبت

به پیونده‌های پرانرژی خواص مکانیکی مطلوب‌تری دارند. اما، پیونده‌های پرانرژی به‌دلیل انرژی ذاتی ساختار آن‌ها، ایمپالس ویژه سامانه را افزایش می‌دهند و ایمن‌تر نسبت به پیونده‌های خنثی هستند. زیرا، افزایش مقدار جامدات و به‌ویژه عوامل اکسنده باعث کاهش ایمنی نسبت به محرک‌ها می‌شود. با جایگزینی پیونده‌های پرانرژی با انواع خنثی می‌توان مقدار مصرف اکسنده در فرمول‌بندی را کاهش داد و باعث افزایش ایمنی بدون کاهش مقدار عملکرد شد. نبود مهاجرت نرم‌کننده با وجود پیونده پرانرژی به‌دلیل قطبیت مشابه دو جز نیز از برتری‌های آن‌ها به‌شمار می‌آید [۱۳،۱۴]. از میان پیونده‌های پرانرژی، PGN و GAP اخیراً کاربرد گسترده‌ای در ساخت پیشرانده‌ها پیدا کرده و توجه زیادی را جلب کرده‌اند [۱۵]. با مقایسه همه جانبه روی خواص پیونده‌های پرانرژی متداول، پلی‌گلیسیدیل نیترات به‌دلیل داشتن خواص مطلوب مانند انرژی تشکیل مناسب، چگالی، توازن اکسیژن و آنتالپی انفجار زیاد، دمای تخریب مناسب، سنتز ارزان‌تر و نیز سازگاری با سایر اجزا، پیونده مناسبی برای به‌کارگیری در پیشرانده‌هاست. پلی‌گلیسیدیل نیترات، پلی‌اتری پرانرژی و مهم‌ترین عضو از گروه پلیمرهای اکسیران است که به‌دلیل وجود عامل نیترات (ONO_2) خواص پرانرژی دارد. Thelen و همکاران اولین بار این پلیمر را در ۱۹۵۰ مطالعه کردند [۱۶]. به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب پلی‌گلیسیدیل نیترات، مطالعات گسترده‌ای در سال‌های اخیر درباره این ترکیب انجام شده است. این مطالعات به‌طور عمده در زمینه روش‌های تهیه این پیش‌پلیمر و مونومر آن و تبدیل به پلیمر، بررسی فرایند پخت پلیمر حاصل و به موازات آن مطالعه پایداری پیونده‌های پلی‌گلیسیدیل نیترات و بررسی کاربرد این پیونده در پیشرانده‌هاست [۱۷-۲۲]. برخی از خواص پلی‌گلیسیدیل نیترات در جدول ۱ آمده است [۲۳].

پلی‌گلیسیدیل نیترات افزون بر داشتن خواص مطلوب، عیب‌های از جمله دمای انتقال شیشه‌ای زیاد، خواص مکانیکی ضعیف، جامدپذیری و سرعت پخت کم با عوامل ایزوسیاناتی به‌دلیل وجود گروه هیدروکسیل نوع دوم انتهایی و نیز واپخت‌شدن الاستومرهای آن به‌دلیل نوآرایی McLafferty دارد [۱۴].

اگرچه پیش‌پلیمر گلیسیدیل نیترات نیمه‌عمر مناسبی دارد و پلیمر شبکه‌ای‌نشده آن پایداری شیمیایی خوبی نشان می‌دهد. اما، پس از پخت با ایزوسیاناتات و تشکیل الاستومر، لاستیک پلی‌یورتان حاصل پایداری ضعیفی دارد و با افزایش دما به‌سرعت واپخت می‌شود. این ناپایداری صرف‌نظر از نوع ایزوسیاناتات به انرژی فعال‌سازی کم برای شکست زنجیر پلی‌یورتان وابسته است که به‌دلیل نزدیکی گروه‌های OH انتهای پلیمر به گروه‌های نیترات استر ایجاد می‌شود. بنابراین امکان

جدول ۱- برخی از خواص پلی گلیسیدیل نیترات.

Table 1. Some properties of polyglycidyl nitrate.

Properties	Value
Color	Light yellow
Density (g/cm ³)	1.46
Glass transition temperature (°C)	-35
ΔH _f (cal/g)	-68
Functionality	2
Hydroxyl number (mg _{KOH} /g)	37
Oxygen balance (%)	-60.5
Enthalpy explosion (kJ/mol)	2661
Degradation temperature (°C)	210
Weight loss at 130°C (%)	5.9
Viscosity at 30°C (P)	163

پلی گلیسیدیل نیترات-پلی پروپیلن گلیکول (PPG-PGN-PPG) و بهینه‌سازی آن از نظر مدت زمان انجام واکنش، شرایط دمایی و بازده واکنش بررسی شد. پلی پروپیلن گلیکول با خواص مکانیکی و گرمایی مطلوب و به دلیل ساختار اتری مشابه، امتزاج‌پذیری خوبی با پلی گلیسیدیل نیترات دارد. از جمله خواص پلی پروپیلن گلیکول می‌توان به دمای انتقال شیشه‌ای کم آن (-۷۰°C) و ازدیاد طول تا شکست ۱۰۰۰-۱۳۹ آن اشاره کرد [۲۸،۲۹]. در ادامه، به دلیل اهمیت رفتار گرمایی پلیمرهای پرانرژی در دمای زیاد، رفتار گرمایی کویلر سنتزی با گرماوزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) مطالعه شد.

تجربی

مواد

اپی کلروهیدرین (۹۹٪)، پروپیلن اکسید، بور تری‌فلورئواید اترات (۵۰٪)، سدیم سولفات بی‌آب، پتاسیم نیترات، سدیم هیدروکسید، سدیم بی‌کربنات و نیتریک اسید (۶۵٪) از شرکت Merck، ۴،۱- بوتان دی‌ال از شرکت Fulka و دی‌کلرومتان از شرکت مجلی خریداری شدند.

دستگاه‌ها

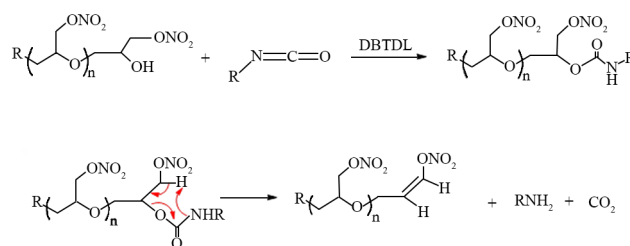
برای شناسایی ترکیب‌های سنتز شده، از طیف‌سنج‌های زیرقرمز (FT-IR) Nicolet 800 ساخت شرکت Nicolet و رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) مدل DPX-250AVANCE با قدرت مغناطیسی ۵۰۰ MHz ساخت شرکت Bruker در حلال کلروفرم دوتریم‌دار، دمای ۲۵°C، زمان اکتساب ۱/۰۹ s و تعداد ۲۵۶ پویش استفاده شد. برای انجام آزمون‌های گرمایی، گرماسنج پوششی تفاضلی (DSC) NETZSCHDSC 214 Polyma (NETZSCH 200F3 ساخت شرکت Netzsch آلمان به کار گرفته شد. سوانگاری ژل تراوایی (GPC) با دستگاه GPC ساخت شرکت Agilent و حلال تتراهیدروفوران انجام شد.

روش‌ها

تهیه گلیسیدیل نیترات

گلیسیدیل نیترات بر اساس روش سنتز گزارش شده در پژوهش‌های پیشین تهیه شد [۲۲]. ۵۰ mL نیتریک اسید ۶۰٪ و ۳/۳ g (۰/۳ mol) پتاسیم نیترات به درون بالن سه‌دهانه ۲۵۰ mL مجهز به قیف افزاینده، چگالنده، دماسنج و همزن مغناطیسی منتقل شد. سپس در

نوآزایی Mclafferty در ساختار پیش‌پلیمر وجود دارد (شکل ۱) [۲۴]. برای رفع این عیب‌ها و استفاده از PGN در صنعت پیش‌رانه، PGN با پلیمرهایی مثل پلی‌تتراهیدروفوران (PTHF)، پلی‌کاپرولاکتون (PCL) و پلی‌بوتادی‌ان با گروه هیدروکسیل انتهایی (HTPB) کویلر شده است. اما به دلیل پایداری حلقه‌های ۵ و ۷ عضوی و در نتیجه فعالیت کم مونومرهای تتراهیدروفوران و کاپرولاکتون، سنتز کویلرهای مزبور، از نظر مدت زمان انجام واکنش، شرایط دمایی و بازده واکنش مشکل است. همچنین، HTPB پیونده غیرقطبی بوده و با پلی گلیسیدیل نیترات امتزاج‌ناپذیر است [۱۵،۲۵،۲۷]. در این پژوهش، برای اولین بار از مونومر واکنش‌پذیرتر پروپیلن اکسید استفاده شد تا افزون بر تبدیل گروه هیدروکسیل انتهایی نوع دوم PGN به نوع اول و افزایش سرعت پخت، مشکلات مربوط به ناپایداری و واپخت شدن الاستومرهای آن نیز برطرف شود. همچنین، به دلیل واکنش‌پذیری زیاد این مونومر در پلیمر شدن حلقه‌گشا، تهیه کویلر پلی پروپیلن گلیکول-



شکل ۱- واپخت الاستومر بر پایه پلی گلیسیدیل نیترات (PGN).
Fig 1. Decuring of elastomer based on Polyglycidyl nitrate (PGN).

شد. سپس، ۰/۱۸ mL (۰/۰۱ mol) کمپلکس تری‌فلوئورید بور دی‌اتیل اترات به‌عنوان کاتالیزگر در جو نیتروژن و دمای کمتر از ۵°C به ظرف واکنش افزوده و مخلوط واکنش به مدت ۳۰ min در دمای معمولی همزده شد. ۲۹/۶ g (۰/۵۱ mol) پروپیلن اکسید قطره‌قطره به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از اتمام افزایش پروپیلن اکسید، مخلوط واکنش به مدت ۲۴ h در دمای معمولی همزده شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط با ۱۰۰ mL دی‌کلرومتان رقیق و فاز آلی جدا شد و برای حذف مونومر باقی‌مانده در محلول و نیز هوموپلیمر تشکیل‌شده احتمالی، فاز آلی جداشده با آب مقطر (۲×۱۵۰ mL) شست‌وشو داده شد و سپس با سدیم سولفات خشک، صاف و حلال با تبخیرکن چرخان جدا شد. در نهایت، ۴۴/۵۹ g کوپلیمر سه‌قطعه‌ای به‌دست آمد (بازده ۹۰٪ و وزن مولکولی ۲۳۰۰).

GPC: $M_w = 3824 \text{ g/mol}$, $M_n = 2300 \text{ g/mol}$, $PDI = 1/66$.

$^1\text{H NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 1/13 (-\text{CH}_3)$, $1/52 (-\text{CH}_2-)$, $3/35-3/87 (\text{CH}_2\text{O})$, $4/39-4/69 (-\text{CH}_2\text{ONO}_2)$;

$^{13}\text{C NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 16/2$ $17/4 (-\text{CH}_3)$, $25/45 (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, $71/6 (\text{CH}_2-\text{O})$, $73/8 (-\text{CHONO}_2)$, $74/6 (-\text{CH}-\text{O})$;

FTIR: 1630 , 2878 , 3426 , 1279 cm^{-1} .

نتایج و بحث

در این طرح، ابتدا مونومر گلیسیدیل نیترات و سپس پلی‌گلیسیدیل نیترات (PGN) از واکنش الکل دوعاملی (۴،۱- بوتان دی‌ال) با مونومر تهیه‌شده در مجاورت کاتالیزگر $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ سنتز شدند. در مرحله دوم، از PGN به‌عنوان درشت‌آغازگر الکی دوعاملی و از $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ به‌عنوان کاتالیزگر واکنش پلیمرشدن حلقه‌گشای پروپیلن اکسید استفاده شد تا کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG تهیه شود. طرح کلی تهیه کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG در شکل ۲ نشان داده شده است. برای جلوگیری از واکنش‌های آبی تمام حلال‌ها خشک و واکنش‌ها در جو گاز بی‌اثر انجام شد. شرایط انجام واکنش نیز بررسی و بهترین شرایط برای انجام واکنش مشخص شد.

شناسایی محصول

ساختار پلیمر و کوپلیمر تهیه‌شده با FTIR، GPC، $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ بررسی شد. در شکل ۳ طیف FTIR دو نوع پلیمر نشان داده شده است. در طیف PGN پیک‌های مشخصی در بسامدهای 2878 ، 3426 ، 1630 و 1279 cm^{-1} ظاهر شده که به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های

دمای ۱۰°C، مقدار ۹۲/۵ g (۱ mol) اپی کلروهیدرین در جو نیتروژن، قطره‌قطره به آن اضافه شد. پس از آن، مخلوط واکنش در دمای ۲۰°C به مدت ۳ h همزده شد. سپس، ۱۱۲ g محلول سدیم هیدروکسید ۵۰٪ در دمای کمتر از ۵°C قطره‌قطره به ظرف واکنش اضافه شد. پس از اتمام افزایش سدیم هیدروکسید، مخلوط واکنش به مدت یک شبانه‌روز در دمای محیط همزده شد. سپس، فاز آلی با دی‌کلرومتان (۲×۵۰ mL) جداسازی شد و با آب مقطر (۲×۱۰۰ mL) شسته شد. سپس، با سدیم سولفات خشک و با حلال به‌کمک تبخیرکن چرخان (rotary) جداسازی شد. در این واکنش ۷۲ g گلیسیدیل نیترات با بازده ۶۰٪ به‌دست آمد [۲۲].

سنتز پلی‌گلیسیدیل نیترات (PGN)

به بالن سه‌دهانه ۲۵۰ mL مجهز به قیف افزایشنده، چگالنده، داماسنج و همزن مغناطیسی در جو نیتروژن ۱/۱۲ g (۰/۰۱۳ mol) ۴،۱- بوتان دی‌ال به‌عنوان آغازگر و ۱۰ mL دی‌کلرومتان خشک به‌عنوان حلال اضافه و تا دمای ۵°C سرد شد. سپس، ۱ mL (۰/۰۰۸ mol) کمپلکس تری‌فلوئوریدبور دی‌اتیل اترات به‌عنوان کاتالیزگر به ظرف واکنش اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۳۰ min در دمای محیط همزده شد. پس از آن، ۵۹/۵ g (۰/۵ mol) گلیسیدیل نیترات حل‌شده در ۴۰ mL دی‌کلرومتان خشک قطره‌قطره به مخلوط واکنش اضافه شد (دما در این مرحله نباید از ۱۵°C بیشتر شود). مخلوط واکنش به مدت ۲۴ h در دمای محیط همزده شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط با ۹۰ mL دی‌کلرومتان رقیق و فاز آلی جداشده، با آب و سدیم بی‌کربنات شسته شد. سپس، با سدیم سولفات خشک، صاف و حلال آن با تبخیرکن چرخان حذف شد. در نهایت، ۴۵/۵ g پلی‌گلیسیدیل نیترات با بازده ۸۰٪ به‌دست آمد [۲۲].

GPC: $M_w = 1400 \text{ g/mol}$, $M_n = 1061 \text{ g/mol}$, $PDI = 1/3$.

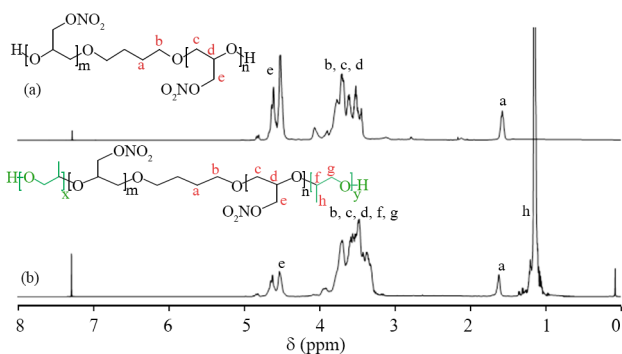
$^1\text{H NMR}$: $\delta [\text{ppm}] = 1/52 (-\text{CH}_2-)$, $3/35-3/87 (-\text{CH}_2\text{O})$, $-4/69$ $4/39 (-\text{CH}_2-\text{ONO}_2)$.

$^{13}\text{C NMR}$: $\delta [\text{ppm}] = 25/4 (-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, $71 (-\text{CH}_2\text{O})$, $73 (-\text{CHONO}_2)$, $75.3 (\text{CH}-\text{O})$.

FTIR (cm^{-1}): 1279 , 1630 , 2878 , 3426 .

سنتز کوپلیمر سه‌قطعه‌ای پلی‌گلیسیدیل نیترات-پلی‌پروپیلن-گلیکول-پلی‌گلیسیدیل نیترات (PPG-PGN-PPG)

به بالن سه‌دهانه ۲۵۰ mL مجهز به قیف افزایشنده، چگالنده، داماسنج و همزن مغناطیسی، ۱۸ g (۰/۰۱۷ mol) پلی‌گلیسیدیل نیترات به‌عنوان درشت‌آغازگر و ۱۰ mL دی‌کلرومتان خشک به‌عنوان حلال اضافه

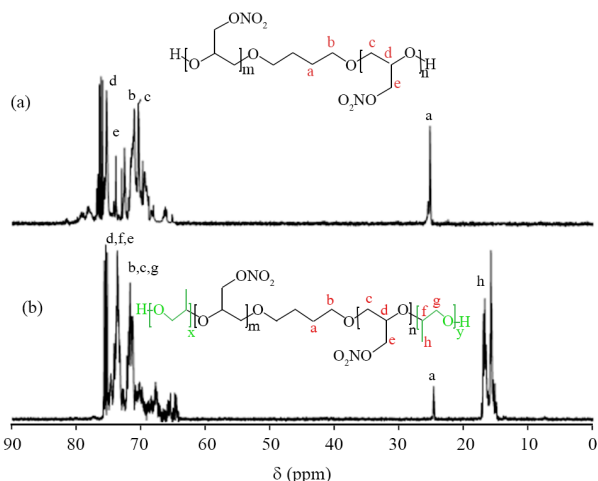


شکل ۴- طیف ^1H NMR درشت‌آغازگر PGN و (b) کوپلیمر PPG-PGN-PPG

Fig. 4. ^1H NMR of: (a) PGN macroinitiator and (b) PPG-PGN-PPG copolymer.

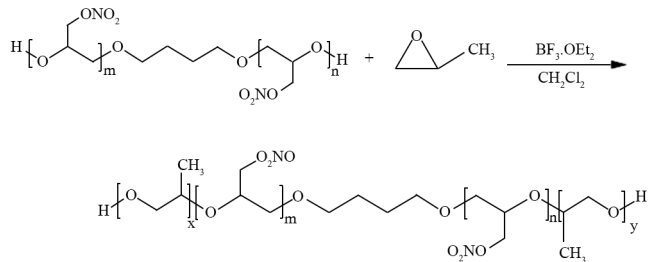
(GPC) انجام شد. ویژگی‌های ساختاری PGN و PPG-PGN-PPG همچون وزن مولکولی و توزیع آن به‌طور خلاصه در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، نمودار GPC کوپلیمر سه‌قطعه‌ای فقط یک پیک نشان می‌دهد که دلیلی بر تشکیل کوپلیمر است.

تعیین وزن مولکولی کوپلیمر سه‌قطعه‌ای با روش رزونانس مغناطیسی هسته
برای تأیید نتایج روش GPC، می‌توان از روش رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، استفاده کرده و نتایج را با هم مقایسه کرد که در جدول ۳ آمده است. اساس روش GPC نسبی است و در آن وزن مولکولی



شکل ۵- طیف ^{13}C NMR درشت‌آغازگر PGN و (b) کوپلیمر PPG-PGN-PPG

Fig. 5. ^{13}C NMR of: (a) PGN macroinitiator and (b) PPG-PGN-PPG copolymer.



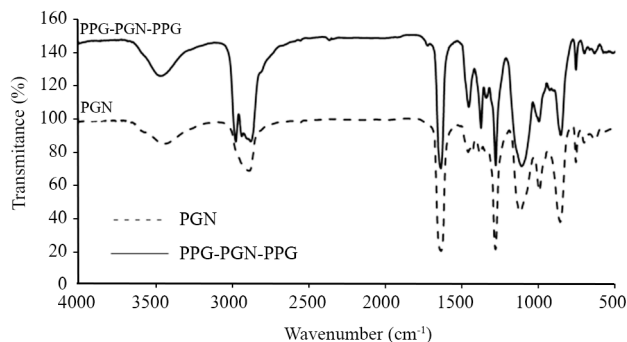
شکل ۲- سنتز کوپلیمر PPG-PGN-PPG

Fig 2. Synthesis of PPG-PGN-PPG copolymer.

کششی گروه هیدروکسیل، کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های CH و ONO_2 است. در طیف کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG به‌دلیل ساختار اتری مشابه پلی‌پروپیلن گلیکول با پلی گلیسیدیل نیترات، افزایش شدت پیک مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه CH در ناحیه 2878 cm^{-1} و پیک C-O در ناحیه 1100 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} نشانگر افزایش طول زنجیر پلیمر (PGN) و تشکیل کوپلیمر است. طیف‌های ^1H NMR کوپلیمر سه‌قطعه‌ای تهیه‌شده و نیز PGN استفاده‌شده به‌عنوان آغازگر در شکل ۴ نشان داده شده و شناسایی شدند. تکرار پیک‌های مربوط به پلی گلیسیدیل نیترات در کنار پیک‌های مربوط به پلی‌پروپیلن گلیکول نشانگر سنتز کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG است. شکل ۵ طیف ^{13}C NMR کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG و PGN را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص شده است، تمام پیک‌های مربوط به درشت‌آغازگر و کوپلیمر تهیه‌شده در طیف ظاهر شده و سپس شناسایی شدند.

تعیین وزن مولکولی کوپلیمر سه‌قطعه‌ای GPC

اندازه‌گیری \bar{M}_w و \bar{M}_n دو نوع پلیمر با سوانگاری ژل تراوایی



شکل ۳ - مقایسه طیف FTIR درشت‌آغازگر PGN و کوپلیمر PPG-PGN-PPG

Fig. 3. Comparison of FTIR spectra of PGN and PPG-PGN-PPG.

جدول ۲- نتایج حاصل از آزمون GPC.

Table 2. The results of GPC test.

Polymer	M _p (g/mol)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	PDI
PGN	1215	1400	1061	1.3
PPG-PGN-PPG	2983	3824	2300	1.6

جدول ۳- مقایسه وزن مولکولی کوپلیمر سه‌قطعه‌ای با روش‌های

¹H NMR, GPC

Table 3. Comparison of molecular weight of triblock copolymer by GPC and ¹H NMR methods.

Polymer	\bar{M}_n (g/mol)	
	¹ H NMR	GPC
PGN	804.12	1061
PPG-PGN-PPG	2080.12	2300

مولکولی یک واحد مونومر گلیسیدیل نیترات (g ۱۱۹) وزن مولکولی تقریبی پلی‌گلیسیدیل نیترات محاسبه می‌شود (g/mol ۸۰۴/۱۲). همچنین با در نظر گرفتن پیک شاخص پلی‌پروپیلن گلیکول، در ناحیه ۱/۱۵ با انتگرال ۱۶/۶۳ که مربوط به هیدروژن‌های متیل (CH₃) است، با نسبت تناسب میان انتگرال این پیک و پیک مربوط به هیدروژن‌های ۴،۱- بوتان دی‌ال در ناحیه ۱/۵۲ و تقسیم این مقدار بر ۳، تعداد واحدهای تکرارشونده پلی‌پروپیلن گلیکول به دست می‌آید که در جرم مولکولی یک واحد مونومر پروپیلن اکسید (g ۵۸) ضرب می‌شود و عدد حاصل وزن مولکولی تقریبی پلی‌پروپیلن گلیکول را نشان می‌دهد (g/mol ۱۲۷۶). با جمع این دو عدد وزن مولکولی تقریبی مربوط به کوپلیمر سنتزی به دست می‌آید (g/mol ۲۰۸۰/۱۲). با توجه به ساختار اتری مشابه هر دو پلیمر (PGN و PPG) و به دلیل هم‌پوشانی پیک مربوط به پروتون‌های ناحیه اتری (-CH₂O) اندازه‌گیری سطح زیر منحنی ناحیه ۳/۸۰-۳/۲۵ و محاسبات لازم برای تعیین وزن مولکولی از راه این ناحیه امکان‌پذیر نیست.

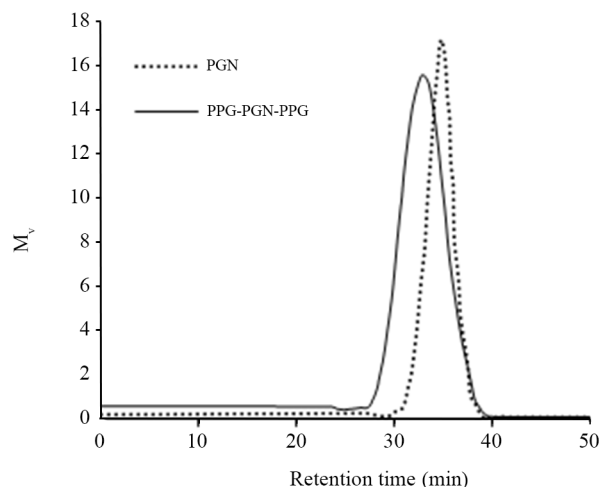
بهینه‌سازی واکنش

برای بهینه‌سازی واکنش تهیه کوپلیمر PPG-PGN-PPG از راه درشت‌آغازگر PGN، اثر دو متغیر دما و کاتالیزگر بر وزن مولکولی و بازده کوپلیمر شدن بررسی شد. نتایج به دست آمده در جدول‌های ۴ و ۵ آمده است. نتایج نشانگر بیشترین بازده برای سنتز پلیمر در دمای ۱۵-۱۰°C، زمان ۲۴ h و نیز ۱٪ وزنی کاتالیزگر نسبت به آغازگر است.

بررسی اثر دمای واکنش

بهینه‌سازی دمای واکنش در چهار دمای مختلف ارزیابی شد که نتایج به دست آمده در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، بازده واکنش در دمای کمتر از ۵°C کاهش یافته که نشان می‌دهد، واکنش در این دما به‌طور کامل انجام نشده

کوپلیمر نسبت به پلی‌استیرن سنجیده می‌شود و روش NMR براساس تعداد پروتون‌های ترکیب محاسبه می‌شود. بنابراین اختلاف اندکی در دو روش وجود دارد. به دلیل وزن مولکولی کم کوپلیمر تهیه شده، امکان شناسایی و تشخیص گروه هیدروژن‌های آغازگر ۴،۱- بوتان دی‌ال و اندازه‌گیری انتگرال سطح زیر این پیک وجود دارد که در نهایت با تعیین تعداد مونومر تکرارشونده در زنجیر کوپلیمر، می‌توان مقدار وزن مولکولی کوپلیمر را محاسبه و اندازه‌گیری کمی کرد [۳۰]. برای محاسبه وزن مولکولی کوپلیمر تهیه شده، ابتدا باید وجود پروتون‌های متیلن ۴،۱- بوتان دی‌ال در طیف شناسایی شوند. با توجه به طیف ¹H NMR این ترکیب، پیک ظاهر شده در ۱/۵۲ با انتگرال ۱ مربوط به هیدروژن‌های ۴،۱- بوتان دی‌ال (CH₂) است و با توجه به اینکه پیک شاخص پلی‌گلیسیدیل نیترات، در ناحیه ۴/۶۲-۴/۵۲ با انتگرال ۲/۹۱ مربوط به هیدروژن‌های CH₂-ONO₂ است، با تناسبی ساده میان انتگرال این دو پیک و تعداد هیدروژن‌های ۴،۱-بوتان دی‌ال در ناحیه ۱/۵۲ و تقسیم این مقدار بر ۲، تعداد واحدهای تکرارشونده پلی‌گلیسیدیل نیترات به دست می‌آید که با ضرب در وزن



شکل ۶- منحنی‌های GPC پلیمر PGN و کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG.

Fig. 6. GPC curves of PGN polymer and PPG-PGN-PPG triblock copolymer.

جدول ۵- نتایج بهینه‌سازی مقدار کاتالیزگر واکنش کوپلیمر شدن (شرایط واکنش ۱۵-۱۰°C به مدت ۲۴ h).

Table 5. The result of optimization of amount of catalyst copolymerization reaction (reaction condition: 10-15°C for 24 h).

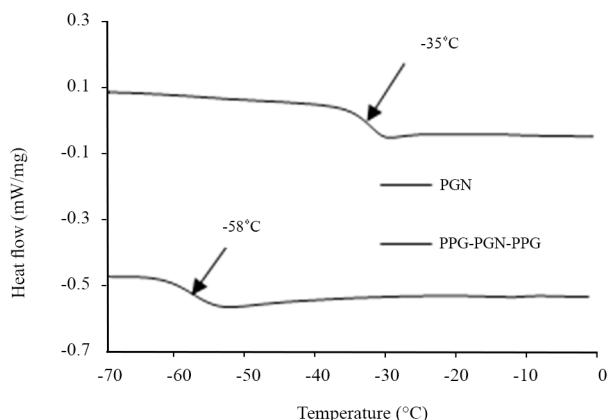
Entry	Catalyst ¹ (%)	OH number (mg _{KOH} /g)	M _n ² (g/mol)	Yield (%)
1	0.2	66	1700	53
2	0.5	54.73	2050	71
3	1	48.78	2300	90
4	1.5	52.18	2150	82

(1) Percent weight ratio to initiator and (2) calculated from hydroxyl number.

PPG-PGN-PPG نشان داده شده است. در هر دو منحنی دو مرحله کاهش وزن دیده می‌شود. در دمانگاشت PGN کاهش وزن مرحله اول در دمای ۱۶۰°C آغاز شد و در دمای ۲۴۰°C به پایان رسید که با تخریب و تجزیه گرمای ONO₂- مطابقت دارد. مرحله دوم شامل تخریب پیکره پلی‌اتر در محدوده ۲۴۰°C و ۳۷۰°C است [۳۱]. اما، تخریب مرحله اول در کوپلیمر سه‌قطعه‌ای از ۱۹۲°C شروع شد. در دمای ۲۶۰°C و مرحله دوم در محدوده ۲۴۰°C و ۴۵۰°C بود. این موضوع نشانگر پایداری بیشتر کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG نسبت به PGN است [۳۲]. این دو مرحله کاهش وزن به‌وضوح در دمانگاشت DTG دیده می‌شود (شکل ۹).

محاسبه تعداد واحد تکرار شونده

کوپلیمر سه‌قطعه‌ای تهیه‌شده محدودده‌ای از پلیمرهای با واحدهای



شکل ۷- دمانگاشت‌های DSC پلیمرهای PPG-PGN-PPG و PGN
Fig. 7. DSC thermograms of PPG-PGN-PPG and PGN polymers.

است. از سوی دیگر با توجه به دمای جوش کم مونومر پروپیلن اکسید (۳۴°C) و گرم‌آزاد بودن واکنش، افزایش دمای واکنش به بیش از ۱۵°C امکان‌پذیر نیست. همچنین در دمای بیشتر در مجاورت کاتالیزگر BF₃ احتمال شکست پیوندهای اتری افزایش می‌یابد. در نتیجه، زنجیره‌هایی با وزن مولکولی کم تشکیل می‌شود که با افزایش حل‌پذیری این زنجیره‌ها، بازده واکنش کاهش می‌یابد. بنابراین دمای مطلوب برای انجام واکنش ۱۵-۱۰°C تعیین شد.

بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

با توجه نتایج در جدول ۵، با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۰.۲٪ به ۱٪ وزنی وزن مولکولی پلیمر افزایش یافته و بیشترین بازده در ۱٪ وزنی کاتالیزگر به‌دست آمده است، اما در ادامه با افزایش بیشتر مقدار کاتالیزگر از ۱٪ به ۱.۵٪ وزنی، زنجیره‌های کوتاه با وزن مولکولی کم تشکیل می‌شوند که به کاهش بازده واکنش منجر می‌شود.

بررسی رفتار گرمایی

دمانگاشت‌های حاصل از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) در دمای کم برای به‌دست آوردن دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) در شکل ۷ برای PGN و کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، T_g کوپلیمر ۵۸°C- گزارش شده است. این عدد حدواسط میان T_g پلی‌گلیسیدیل نترات (۳۵°C-) و T_g پلی‌پروپیلن گلیکول (۷۰°C-) است [۲۹]. از طرفی فقط یک دمای انتقال شیشه‌ای گزارش شده که نشانگر تشکیل کوپلیمر و بهبود خواص گرمایی PGN است.

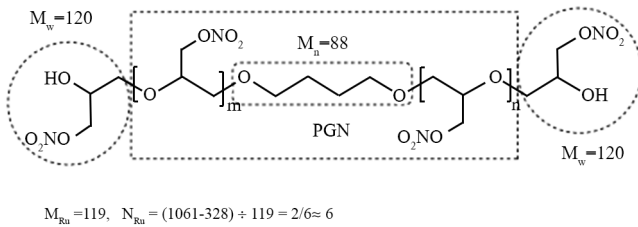
در شکل ۸ دمانگاشت‌های TGA پلیمر PGN و کوپلیمر سه‌قطعه‌ای

جدول ۴- نتایج بهینه‌سازی دمای واکنش کوپلیمر شدن (شرایط واکنش: مقدار کاتالیزگر ۱٪ وزنی نسبت به آغازگر به مدت ۲۴ h).

Table 4. The result of optimization of temperature copolymerization reaction (reaction condition: catalyst content 1%wt ratio to initiator for 24 h).

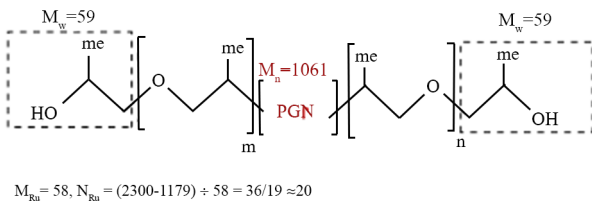
Entry	Temperature (°C)	OH number (mg _{KOH} /g)	M _n [*] (g/mol)	Yield (%)
1	0-5	86.3	1300	21
2	5-10	56.95	1970	53
3	10-15	48.78	2300	90
4	>15	79.57	1410	37

*Calculated from hydroxyl number.



شکل ۱۰- ساختار شیمیایی PGN.

Fig. 10. The chemical structure of PGN.



شکل ۱۱- ساختار شیمیایی PPG-PGN-PPG

Fig. 11. The chemical structure of PPG-PGN-PPG.

محاسبه توازن اکسیژن

از ویژگی‌های بهینه و مطلوب برای پیونده، داشتن توازن اکسیژن بهینه است. درصد توازن اکسیژن نرم‌کننده از معادله (۱) به‌دست آمد [۳۳]:

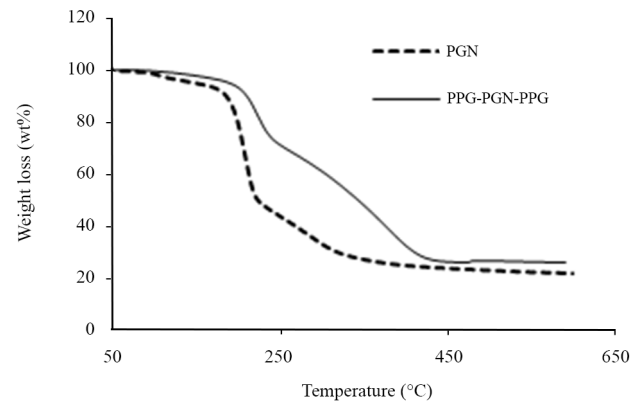
$$\text{oxygen balance} = \frac{-1600(2x + \frac{y}{2} - z)}{\text{molwt}} \quad (1)$$

در این معادله x, y و z به ترتیب تعداد اتم‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن است. در جدول ۶ درصد موازنه اکسیژن PGN و PPG-PGN-PPG تهیه‌شده با در نظر گرفتن فرمول ساختاری پلیمرها (شکل‌های ۱۰ و ۱۱) آمده است. با توجه به اینکه میانگین تعداد واحدهای تکرارشونده در پیونده تهیه‌شده تقریباً ۲۰ بود، درصد توازن اکسیژن آن ۱۴۸/۸۷- به‌دست آمد. گروه‌های اتری موجود در ساختار کوپلیمر دلیل داشتن اتم‌های اکسیژن باعث افزایش توازن اکسیژن می‌شوند. از سوی دیگر، در پیونده‌های پرنرزی حساسیت پیونده به ضربه افزایش می‌یابد.

جدول ۶- موازنه اکسیژن پلیمرها.

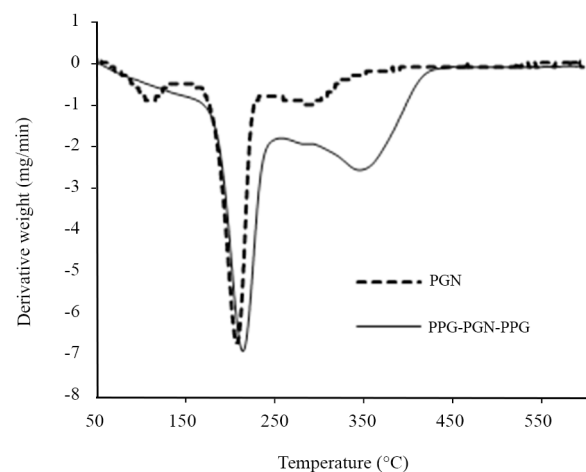
Table 6. Oxygen balance of polymers.

Polymer	Molecular formula	\bar{M}_n (g/mol)	Oxygen balance (%)
PGN	$C_{28}H_{50}N_8O_{34}$	1061	-70.87
PPG-PGN-PPG	$C_{94}H_{164}N_8O_{56}$	2300	-148.87



شکل ۸- دمانگاشت‌های TGA پلیمرهای PGN و PPG-PGN-PPG. Fig. 8. TGA thermograms of the PGN and PPG-PGN-PPG polymers.

تکرارشونده مختلف را در بر می‌گیرد. مقدار \bar{M}_n حاصل از GPC میانگین وزن مولکولی پلیمرهای تشکیل شده است. بنابراین، با استفاده از وزن مولکولی میانگین پلیمر و وزن مولکولی واحد تکرارشونده (M_{Ru}) میانگین تعداد واحدهای تکرارشونده (N_{Ru}) را می‌توان به‌دست آورد (شکل‌های ۱۰ و ۱۱). با توجه به محاسبه تعداد واحد تکرارشونده پلی‌گلیسیدیل نیترات (PGN) و پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) در ترکیب کوپلیمر تهیه‌شده، مشخص شد، کوپلیمر مزبور شامل ۲۶/۶۶٪ پلی‌گلیسیدیل نیترات و ۷۳/۳۳٪ پلی‌پروپیلن گلیکول بود.



شکل ۹- دمانگاشت‌های DTG پلیمرهای PGN و PPG-PGN-PPG. Fig. 9. DTG thermograms of PGN and PPG-PGN-PPG polymers.

شناسایی این کوپلیمر با $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، GPC و FTIR انجام شد. دمای انتقال شیشه‌ای با روش DSC برای کوپلیمر -58°C به دست آمد. این عدد میانگین دمای انتقال شیشه‌ای پلی گلیسیدیل نیترات (-35°C) و پلی پروپیلن گلیکول (-70°C) بود که تأییدکننده تشکیل کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG است. نتایج حاصل از TGA-DTG در دمای زیاد نشانگر افزایش پایداری کوپلیمر تهیه شده نسبت به PGN است. شرایط تهیه کوپلیمر سه‌قطعه‌ای نیز بهینه شد که در نهایت دمای بهینه واکنش $10-15^\circ\text{C}$ ، زمان بهینه 24 h و مقدار کاتالیزگر 1٪ وزنی تعیین شد. کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG رami توان با وزن مولکولی لازم با استفاده از تغییر نسبت مونومر به آغازگر تهیه کرد. توازن اکسیژن نیز برای کوپلیمر 148/87٪ - به دست آمد.

بنابراین، در تهیه این پلیمر سه‌قطعه‌ای نسبت درشت‌آغازگر (PGN) به مونومر پروپیلن اکسید طوری انتخاب شد تا میان توازن اکسیژن و حساسیت پیونده تعادل برقرار شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا گلیسیدیل نیترات و سپس پلی گلیسیدیل نیترات با وزن مولکولی 1061 g/mol تهیه شد. سپس، کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PGN-PPG با استفاده از مونومر پروپیلن اکسید و پلی گلیسیدیل نیترات با وزن مولکولی 1061 g/mol به عنوان درشت‌آغازگر و در مجاورت کاتالیزگر بورتری فلئورید اترات ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) تهیه شد.

مراجع

- Mohan Y.M., Mani Y., and Raju K.M., Synthesis of Azido Polymers as Potential Energetic Propellant Binders, *Des Monomers Polym.*, **9**, 201-236, 2006.
- Cican G. and Mitache A.D., Rocket Solid Propellant Alternative Based on Ammonium Dinitramide, *Incas Bull.*, **9**, 17-24, 2017.
- Moore T.L., The Solid Rocket Legacy of Thiokol's Huntsville Division 51, 1949-1996 *st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, Orlando, FL, 27-29 July, 2015.
- Provas A., Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations-A Review of Recent Advances, Defence Science and Technology Organisation Melbourne, Australia, 2000.
- Agrawal P., *High Energy Materials: Propellant, Explosive and Pyrotechnics*, Wiley-VCH Verlag GubH and Co. KGaA, Weinheim, Chapt. 4, 209-215, 2010.
- Chaturvedi S. and Dave P.N., Solid Propellants: AP/HTPB Composite Propellants, *Arab. J. Chem.*, 2015. 10.1016/j.arabjc.2014.12.033
- Sutton G.P., *Rocket Propulsion Elements*, John Wiley and Sons, New York, 500, 1992.
- Jain S.R., Solid Propellant Binders, *J. Sci. Ind. Res.*, **61**, 899-911, 2002.
- Couturier R., *Solid Rocket Propulsion Technology*, Daveans A. (Ed.), Elsevier, Chapt. 11, 1993.
- Bayat Y. and Bayat M.H., Study of Thermal Analysis and Kinetic Decomposition of Polybutadiene Acrylonitrile-Acrylic Acid (PBAN), *J. Therm. Anal. Calorim.*, **134**, 1091-1100, 2018.
- Mosahebi-Mohamadi M., *Synthesis and Characterization of Polyglycidyl Nitrate as Energetic Binder and Investigation of Properties in Composite Solid Propellant*, PhD Thesis, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran, 2016.
- Pashaei F., *Synthesis of Glycidyl Nitrate Monomer and Polymer as an Energetic Polymer*, PhD Thesis, Polymer Engineering, Polymer Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 2008.
- Provas A., Formulation and Performance Studies of Polymer Bonded Explosive (PBX) Containing Energetic Binder Systems, Weapons System Division Aeronautical and Maritime Research Laboratory Part 1, 1-37, 2003.
- Provas A., Energetic Plasticizer Migration Studies, *J. Energ. Mater.*, **21**, 237-245, 2003.
- Abrishami F., Zohari N., and Zeynali V., Synthesis and Kinetic Study on the Thermal Degradation of a Triblock Copolymer of Polycaprolactone-Poly(glycidyl nitrate)-Polycaprolactone (PCL-PGN-PCL) as an Energetic Binder, *J. Polym. Advan. Technol.*, **30**, 640-647, 2019.
- Thelen C.J., Meitner J.G., Murbach W.J., and Van Dolah R.W., Polyglycidyl Nitrate. Part 2. Preparation and Characterization of Polyglycidyl Nitrate, NAVORD Report 2028, NOTS 686, US

- Naval Ordnance, 1953.
17. ayat Y. and Mohammadi M.M., Improved Synthesis of Glycidyl Nitrate in the Presence of 5-Aminotetrazolium Nitrate: A New Method Optimised Using the Taguchi Method, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **13**, 579-591, 2016.
 18. Ingham J.D. and Nichols P.L., *High Performance PGN-Polyurethane Propellants*, Jet Propulsion Laboratory, Publication No. 93, 1959.
 19. Bodaghi A. and Shahidzadeh M., Synthesis and Characterization of New PGN Based Reactive Oligomeric Plasticizers for Glycidyl Azide Polymer, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **43**, 364-370, 2018.
 20. Willer R., Stem A.G., and Day R.S., Polyglycidyl Nitrate Plasticizers, *US Pat.*, 5,380,777 B1, 1995.
 21. Bull H., Bunyan P.F., Cunliffe A.V., Leeming W.B.H., Marshall E.J., and Rodgers M.J., An Investigation in to the Thermal Stability of End-modified Poly-Glyn, International Annual Conference of Ict, 29th Energetic Materials, Germany, 30 June-3 July, 1998.
 22. Shee S.K., Reddy S.T, Athar J, Sikder A.K, Talawar M.B, Banerjee S., and Khan M.A., Probing the Compatibility of Energetic Binder Poly-Glycidyl Nitrate with Energetic Plasticizers: Thermal, Rheological and DFT Studies, *RSC Adv.*, **5**, 101297-101308, 2015.
 23. Paraskos A.J., Sanderson A.J., and Cannizzo L.F., Polymerization of Glycidyl Nitrate via Catalysis with BF₃.THF: Compatibility with the Activated Monomer (AM) Mechanism, IM/EM Technical Symposium, San Francisco, 15-17 November, 2004.
 24. Ang H.G. and Pisharath S., *Energetic Polymers, Binders and Plasticizers for Enhancing Performance*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Chapt. 3, 2012.
 25. Bayat Y., Ghorbani M., Mohammadi M., and Jafari S., Synthesis and Characterization of PGN-PTHF-PGN as A New Triblock Copolymer 11th International Seminar on Polymer Science and Technol, Iran Polymer And Petrochemical Institute, Tehran ,Iran 6-9, October, 2014.
 26. Abrishami F., Zohari N., and Zeynali V., Synthesis and Characterization of Poly(glycidyl nitrate- block-caprolactone-block-glycidyl nitrate) (PGN-PCL-PGN) Triblock Copolymer as a Novel Energetic Binder, *Prop. Explos. Pyrotech.*, **42**, 1032-1036, 2017.
 27. 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.
 28. Herzberger J., Niederer K., Pohlit H., Seiwert J., Worm M., and Wurm F.R., Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation, *Chem. Rev.*, **116**, 2170-243, 2015.
 29. Ertem S.P., Yilgor E., Kosak C., Wilkes G.L., Zhang M., and Yilgor I., Effect of Soft Segment Molecular Weight on Tensile Properties of Poly(propylene oxide) Based Polyurethane-Ureas, *Polymer*, **53**, 4614-4622, 2012.
 30. Ziaee F., Characterization and Thermal Rearrangement Investigation of 1,4-Polybutadiene by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **22**, 389-398, 2009.
 31. Zhang Z., Wang G., Luo N., Huang M., Jin M., and Luo Y., Thermal Decomposition of Energetic Thermoplastic Elastomers of Poly (Glycidyl Nitrate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40965, 2014.
 32. Le Xin S., Xue Q.G., Fang Y.D., and Lei B., Thermal Degradation Comparison of Polypropylene Glycol and Its Complex with B-Cyclodextrin, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 508-515, 2010.
 33. Shanley E.S. and Melhem G.A., The Oxygen Balance Criterion for Thermal Hazards Assessment, *Process Saf Prog.*, **14**, 29 -31, 1995.