

بررسی چگالی پیوند عرضی در پلی‌اورتان‌های پر انرژی تهیه شده از GAP، TDI و پلی‌ال‌های بر پایه‌ی ترفتالیک اسید با FT-IR

ابوالقاسم مقیمی*، اسماعیل عمرانی و مهرداد محمودی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام حسین (ع)

دریافت: شهریور ۱۳۸۹، بازنگری: آبان ۱۳۸۹، پذیرش: دی ۱۳۸۹

چکیده: پلی‌اورتان‌های پرانرژی بر پایه گلسیدیل آزید پلیمر به عنوان بایندر در سوخت‌های جامد به طور گسترده‌ای توسعه یافته‌اند. در این پژوهش، چند نوع پلی‌ال بر پایه‌ی ترفتالیک اسید سنتز شد. پلی‌ال‌های سنتز شده توسط عدد هیدروکسیل و ¹HNMR مورد تجزیه قرار گرفت. دو مورد از پلی‌ال‌های سنتز شده به عنوان عامل پیوند دهنده عرضی در تهیه پلی‌اورتان‌های بر پایه GAP و TDI مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پلی‌ال‌های به کار گرفته شده بر روی درصد پیوند عرضی در پلی‌اورتان‌های تهیه شده با استفاده از مقایسه مقدار نسبی شدت جذب فرکانس کششی گروه کربونیل با گروه آزید (N₃) در طیف FTIR مورد بررسی قرار گرفت. جایگزینی تری‌متیلول پروپان با پلی‌ال‌های سنتز شده به عنوان عامل‌های پیونددهنده‌ی عرضی و گسترش‌دهنده‌ی زنجیر، موجب افزایش درصد پیوند عرضی شد. آزمون حلالیت نشان داد افزایش درصد پیوند عرضی موجب کاهش حلالیت پلی‌اورتان‌های پیوند عرضی یافته می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلی‌اورتان‌های پر انرژی، پلی‌ال‌های بر پایه‌ی ترفتالیک اسید، GAP.

مقدمه

در مقابل تنش‌های احتمالی را افزایش می‌دهد. گلسیدیل آزید پلیمر (GAP) به دلیل ساختار شیمیایی خود قادر است یک سامانه بایندر-نرم‌کننده‌ی همسانی آرایه نماید و با ایزوسیانات‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها وارد واکنش شده و تولید پلی‌اورتان پرانرژی نماید. این ترکیب، غیرحساس و از نظر حرارتی پایدار است و می‌تواند بدون حضور اکسیدکننده با دما و فشار بالایی بسوزد و قادر است با اکسیدکننده‌هایی نظیر آمونیم نیترات (به جای آمونیم

پیشرانده‌های جامد مرکب یا ناهمگن، آمیزه‌ای از سوخت، اکسیدکننده و سایر اجزای مورد نیاز هستند که جهت دستیابی به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مورد نیاز، درون یک شبکه پلیمری (بایندر) نگهداری شده تا افزون بر تأمین ویژگی مورد نظر، بخشی از سوخت مورد نیاز برای احتراق به وسیله‌ی بایندر پلیمری تأمین گردد. در واقع این شبکه پلیمری، بافت نگه‌دارنده‌ی اجزای متفاوت است و قدرت مکانیکی پیشرانده

برای ثبت طیف $^1\text{H-NMR}$ از دستگاه طیف‌سنج Bruker avance 250 استفاده شد.

سنتر پلی‌ال‌های بر پایه ترفتالیک اسید

(الف) سنتر پلی‌ال‌های دی (اتیلن گلیکول و گلیسرول) ترفتالیک اسید استر و بیس (دی‌اتیلن گلیکول، منو پروپیلین گلیکول، و تری متیلول پروپان) ترفتالیک اسید استر

ابتدا مقدار اضافی از دی‌ال یا پلی‌ال‌های آلیفاتیک مایع مورد نظر داخل یک ظرف دو دهانه دارای یک دماسنج ریخته شد. سپس ظرف دو دهانه بر روی یک هیتر منتل قرار گرفت. سپس درحالی‌که محتوای ظرف با مگنت مغناطیسی به سرعت بهم می‌خورد مقدار ۸۳ گرم (۰٫۵ مول) ترفتالیک اسید به آرامی به مخلوط افزوده شد. سپس در دمای 130°C مقدار ۰٫۰۸ گرم کاتالیست دی بوتیل تین اکساید یا پاراتولوئن سولفونیک اسید (۰٫۱ درصد وزنی ترفتالیک اسید) به مخلوط افزوده شد. مخلوط در دما و زمان‌های مورد نیاز با مگنت مغناطیسی به هم خورد. ۱۸ میلی لیتر آب به‌دست آمده از استری شدن گروه‌های اسیدی توسط دین استارک جمع‌آوری شد. پس از اتمام واکنش محلول شفاف به وجود آمد. پلی‌ال به‌دست آمده با استفاده از $^1\text{H-NMR}$ و عدد هیدروکسیل مورد بررسی قرار گرفت [۹-۱۱].

سنتر دی‌پنتا اریتریتول) ترفتالیک اسید استر

ابتدا مقدار ۱۰۰ میلی لیتر دی‌فنیل اتر داخل یک بالن دو دهانه مجهز به یک دماسنج ریخته شد. سپس بالن داخل یک هیتر منتل قرار گرفت. زمانی که دما به 120°C رسید، مقدار ۱۳۶ گرم پنتا اریتریتول (۱ مول) به بالن افزوده شد. پنتا اریتریتول داخل دی فنیل اتر به صورت جزیی حل شد. سپس دما تا 160°C بالا برده شد و مقدار ۸۳ گرم ترفتالیک اسید به آرامی به مخلوط افزوده شد. مخلوط حالت سوسپانسیون به خود گرفت. پس از آن، دما تا 180°C افزایش یافت و مقدار ۰٫۰۸ گرم کاتالیست قلع به مخلوط افزوده شد. دمای مخلوط واکنش تا 220°C افزایش یافت و تا پایان واکنش ثابت نگه داشته شد. پس از ۸ ساعت مقدار ۱۸ میلی لیتر آب مورد انتظار بیرون و مایع شفاف سفید مایل به زرد به وجود آمد. محلول شفاف به مدت یک ساعت در دمای 220°C نگه

پرکلرات)، تولید پیشرانه‌های پاکیزه و عاری از کلر و غیرقابل ردیابی نماید [۳-۱]. سنتز و بررسی ویژگی گلسیدیل آزید پلیمر به‌وسیله‌ی تعدادی از محققین ارایه شده است [۴-۶].

عامل‌های گسترش‌دهنده‌ی زنجیر با دو گروه عاملی و عامل‌های پیونددهنده‌ی عرضی با بیش از سه گروه عاملی ترکیب‌هایی هستند که با گروه انتهایی آمین و یا هیدروکسیل نقش مهمی در ریخت‌شناسی الاستومرهای پلی‌اورتانی بازی می‌کنند. [۷ و ۸]. پلی‌استرهای بر پایه دی‌کربوکسیک اسیدهای آلیفاتیک و آروماتیک در فناوری پلیمرها جزء دسته‌ی مواد با ارزش محسوب می‌شوند. در میان آن‌ها، مشتقات اولیگومری از فتالیک و ترفتالیک اسیدها با وزن مولکولی پایین، در فوم‌های پلی‌اورتانی و پلی‌استری سخت و با استحکام بالا، کاربردهای فراوانی دارند. اسیدهای آروماتیک استفاده و مزیت‌های بسیاری مانند ویژگی‌های مکانیکی خوب، پایداری حرارتی بالا، مقاومت نسبت به بسیاری از حلال‌های آلی و اشتعال‌پذیری پایین را برای پلیمر به ارمغان می‌آورد [۹-۱۲]. با توجه کاربرد گسترده این پلی‌ال‌ها، در این پژوهش، سنتر پلی‌ال‌های بر پایه ترفتالیک اسید و به کار گیری آن‌ها در شبکه پلی‌اورتان‌های بر پایه TDI و GAP گزارش شده و درصد نسبی اتصالات اورتانی الاستومرهای تهیه شده با تکنیک IR مورد بررسی قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

مواد مصرفی

گلسیدیل آزید پلیمر (GAP) دارای وزن مولکولی ۲۰۰۰ و عدد هیدروکسیل ۴۵ mg KOH/g تهیه شده به روش پلیمراسیون حلقه‌گشایی کاتیونی اپی کلرو هیدرین و سپس آزید دار شدن در حلال غیر پروتیک در این پژوهش استفاده شده است.

۲، ۴- تولوئن دی ایزوسیانات، تری متیلول پروپان، دی بوتیل تین دی لورات، دی بوتیل تین اکساید، دی اتیلن گلیکول، اتیلن گلیکول، منو پروپیلین گلیکول، دی اکتیل فتالات، ترفتالیک اسید و پنتا اریتریتول از شرکت مرک تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت.

تجهیزات

برای ثبت طیف FT-IR از دستگاه طیف‌سنج Perkin-Elmer 560 و

و داخل آن در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد پخت شد. دو نمونه‌ی دیگر نیز در شرایط یکسان تهیه شدند با این تفاوت که ۰٫۳ تعداد مول‌های هیدروکسیل شبکه‌ساز که به‌وسیله‌ی تری متیلول پروپان تامین می‌شوند با پلی‌ال‌های بر پایه ترفتالیک اسید جایگزین شد.

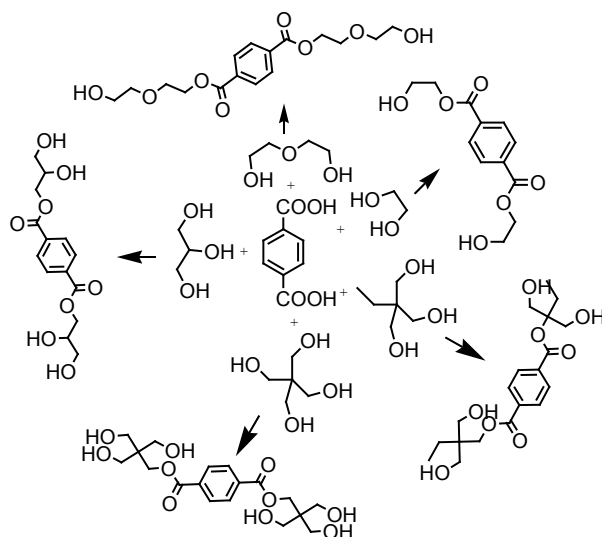
نتایج و بحث

سنتز پلی‌ال‌های بر پایه ترفتالیک اسید

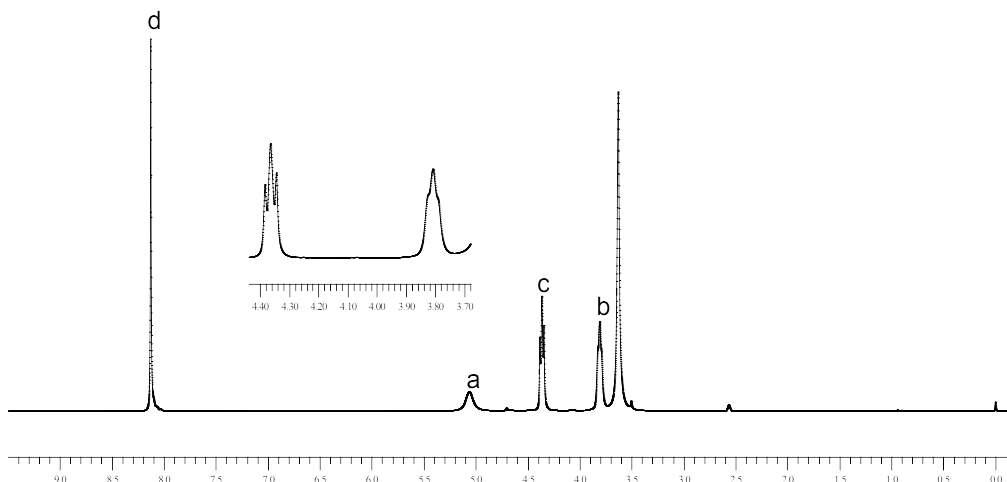
در بخش اول این پژوهش شش نوع پلی‌ال بر پایه ترفتالیک اسید (شکل ۱) سنتز شد. در سنتز این پلی‌ال‌ها به علت فرایند استری شدن گروه‌های اسیدی آب تولید می‌شود. در تمامی سنتزها روند واکنش از روی مقدار آب خروجی دنبال شد. طیف $^1\text{HNMR}$ یکی از پلی‌ال‌های سنتز در شکل ۲ آورده شده است. پیک ظاهر شده در حدود ۸٫۱ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیکی این پلی‌ال‌هاست. پیک ظاهر شده در ۴٫۴ ppm مربوط به پروتون‌های متیلنی (CH_2) متصل به اکسیژن گروه استر است. ظاهر شدن این پیک نشان دهنده استری شدن گروه‌های اسیدی است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، پروتون‌های آروماتیکی به صورت پیک یک تایی در ۸/ppm ظاهر شده است. این پروتون‌ها به علت تقارنی که این مولکول دارد به صورت

داشته شد تا اطمینان حاصل شود که واکنش به پایان رسیده است.

تهیه پلی‌اورتان‌های پرانرژی بر پایه GAP با نسبت NCO/OH برابر ۱ برای تهیه نمونه‌های الاستومری، ابتدا ۵ گرم GAP (۵ میلی‌مول هیدروکسیل) و نیز ۰٫۲۲ گرم TMP (۵ میلی‌مول هیدروکسیل) با یکدیگر مخلوط شده و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه جهت ایجاد مخلوط همگن و نیز حذف رطوبت احتمالی، با مگنت در شرایط خلأ هم خورده شد. (توضیح این‌که هنگام کار کردن با ماده پرانرژی GAP باید احتیاط شود که این ماده از شعله و حرارت دور باشد.) سپس ۰٫۲ گرم DOP به عنوان نرم کننده به مخلوط افزوده شد. در مرحله بعد، به مقدار ۱٫۲ درصد وزنی از Incozol 2 به عنوان عامل حذف کننده رطوبت، به این مخلوط افزوده شد و مخلوط رزینی تا ۲ ساعت دیگر با مگنت هم خورده شد (درون ظرف درب بسته). بعد از همگن شدن پیش پلیمر، ۰٫۵ درصد وزنی از کاتالیست DBTDL به مخلوط افزوده شد. سپس مخلوط به مدت ۱ ساعت حین هم خوردن با مگنت، تحت خلأ قرار گرفت تا اطمینان حاصل شود که میزان رطوبت رزین به حداقل کاهش یافته است. در آخرین مرحله ۰٫۸۸ گرم TDI (۱۰ میلی‌مول گروه ایزوسیانات) به مخلوط افزوده شد و با هم زدن، مخلوط هم‌وزنی به دست آمد. در ادامه، این مخلوط همگن به قالب منتقل



شکل ۱ پلی‌ال‌های سنتز شده بر پایه ترفتالیک اسید



حلال از فراورده است که نیاز به تقطیر در دمای بالا دارد. برای بهینه کردن روش سنتز، بهترین حلال ممکن جایگزین شد و دی فنیل اتر به جای DMF استفاده شد. با استفاده از این حلال به دلیل داشتن نقطه جوش 260°C و انحلال پذیری مطلوب واکنش گر در آن، امکان انجام واکنش در دمای بالا مقدور بود. همچنین استفاده از کاتالیست دی بوتیل تین اکساید موجب کاهش زمان واکنش نسبت به گزارشات علمی قبلی شد.

تهیه پلی‌اورتان‌های پراثرزی پیوند عرضی یافته با پلی‌ال‌های سنتز شده

از بین شش پلی‌ال سنتز شده بر پایه ترفتالیک اسید، پلی‌ال‌های بیس (دی اتیلن گلیکول) ترفتالیک اسید استر (BDEGTPA) و بیس (تری متیلول پروپان) ترفتالیک اسید استر (BTMPTPA) به دلیل انحلال پذیری مناسب در سامانه‌ی GAP و نرم کننده در شبکه پلی‌اورتان‌های بر پایه GAP و TDI به کار گرفته شد. سه نمونه پلی‌اورتان با استفاده از دو پلی‌ال سنتز شده و تری متیلول تهیه شد (جدول شماره ۱). در نمونه اول، مقدار یک سوم از تعداد مول‌های هیدروکسیل لازم برای گسترش زنجیر از ترکیب بیس (دی اتیلن گلیکول) ترفتالیک اسید استر استفاده شد. هدف از به کار بردن BDEGTPA، اتصال دو زنجیره پلیمری به

یک تایی در آمده‌اند. پروتون‌های متیلن متصل به اکسیژن استری در ۴٫۴ ppm ظاهر شده‌اند. این پروتون‌ها به وسیله‌ی دو پروتون مجاور، به یک پیک سه‌تایی شکافته می‌شوند. پروتون‌های متیلن متصل به هیدروکسیل در ۳٫۸ ppm ظاهر می‌شوند. شکافتگی این پروتون‌ها به دلیل مجاورت با پروتون هیدروکسیل چند تایی شده است. لازم به ذکر است که پیک پهن در ۵ ppm مربوط به پروتون هیدروکسیل است. پیک تیز در ۳٫۶ ppm به دلیل حضور آب در حلال دی متیل سولفوکسید ظاهر شده است. آنالیز عدد هیدروکسیل نیز برای این پلی‌ال انجام شد. عدد به دست آمده از روش تیتراسیون برابر 430 mg KOH/g است. این عدد با مقدار نظری آن یعنی 440 mg KOH/g سازگار است. این موضوع نتیجه‌های به دست آمده از داده‌های $^1\text{H NMR}$ مبنی بر باریک بودن توزیع جرم مولکولی را تأیید می‌کند.

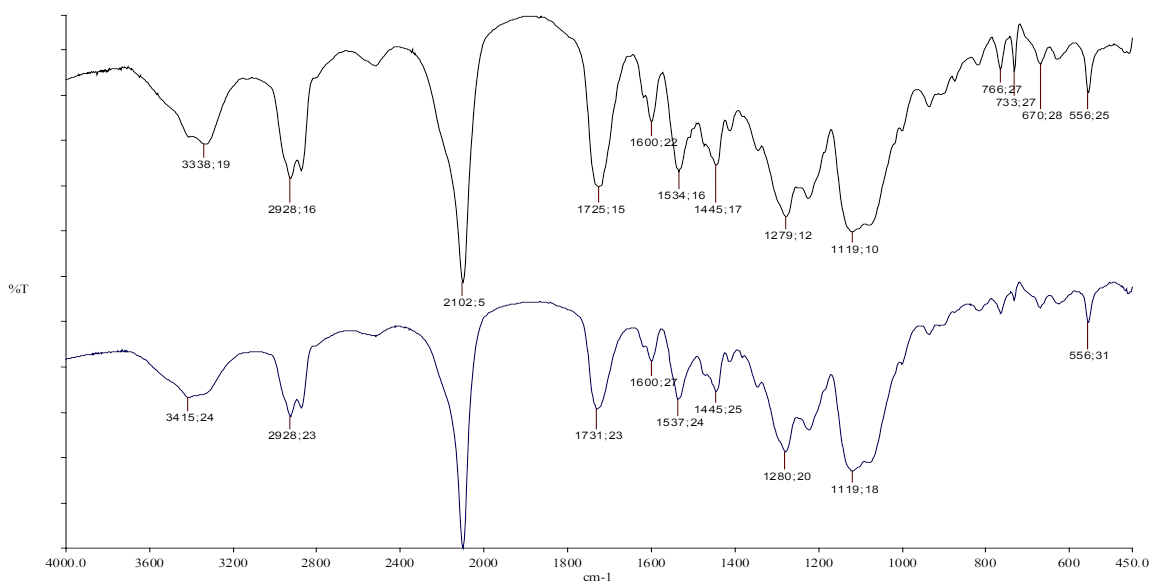
سنتز سایر پلی‌ال‌های دیگر با $^1\text{H NMR}$ و عدد هیدروکسیل مورد تأیید قرار گرفت. برای سنتز پلی‌ال دی (پنتا اریتریول) ترفتالیک اسید استر، به دلیل جامد بودن هر دو واکنش‌گر تا دمای بیشتر از 220°C ، از حلال استفاده شد. بررسی منابع شیمی در رابطه با این پلی‌ال نشان داد که تنها یک گزارش در این رابطه وجود دارد [۱۲]. در این گزارش، برای سنتز این پلی‌ال از حلال DMF استفاده شده است. از معایب این روش دشواری جداسازی

جدول ۱ ترکیب اجزای فرمولاسیون بر حسب درصد وزنی

| Polyurethane | GAP | TDI | TMP | Cat. | Plasticizer | BDEGTPAE | BTMPTPAE |
|--------------|-----|-----|-----|------|-------------|----------|----------|
| PU-1 | ۷۷۹ | ۱۳۵ | ۲۲ | ۰.۰۶ | ۳۴ | ۲۹ | - |
| PU-2 | ۷۸۰ | ۱۳۶ | ۲۲ | ۰.۰۶ | ۳۴ | - | ۲۴ |
| PU-3 | ۷۸۸ | ۱۳۸ | ۳۵ | ۰.۰۶ | ۳۵ | - | - |

شدت جذب فرکانس کششی گروه آزیدی (N_3) روی GAP که دارای غلظت ثابتی است و به عنوان استاندارد داخلی محسوب می‌شود، مقایسه شد. افزایش نسبت شدت جذب گروه کربونیل به آزید، معیاری از چگالی پیوند عرضی است و با آن رابطه‌ی مستقیم دارد [۱۳]. از طرفی افزایش شدت جذب گروه کربونیل بیانگر کاهش واکنش‌های جانبی است. نسبت شدت جذب CO به N_3 محاسبه شده برای PU-1 برابر ۰.۶۲ است (شکل ۳) که از نمونه‌ی استاندارد PU (۰.۴۵) بزرگ‌تر است. افزایش نسبت شدت جذب CO به N_3 نشانگر افزایش چگالی پیوند عرضی در نمونه PU-1 است. برای PU-2 نیز نسبت شدت جذب CO به N_3 محاسبه شد و مقدار ۰.۵۳ به دست آمد. با مقایسه طیف FT-IR نمونه شاهد با نمونه‌های PU-1 و PU-2 نتیجه گرفته

گروه ایزوسیانات انتهایی و تشکیل زنجیره پلیمری با وزن مولکولی بزرگ‌تر بود. در نمونه دوم، یک سوم تعداد مول‌های هیدروکسیل لازم با استفاده از ترکیب BTMPTPAE فراهم شد تا نقش پلی‌ال‌ها بر پایه‌ی ترفتالیک اسید به عنوان پیوند دهنده عرضی بررسی شود. نمونه سوم به عنوان نمونه شاهد بدون استفاده از ترکیب‌های جدید سنتزی تهیه شد تا با دو نمونه قبلی مقایسه شود. با توجه به این که نسبت NCO/OH برابر ۱ در نظر گرفته شد. پیشرفت واکنش از روی کاهش شدت جذب و در نهایت از بین رفتن پیک تیز مربوط به فرکانس کششی NCO (2270 cm^{-1}) و افزایش شدت پیک 1736 cm^{-1} مربوط به تشکیل گروه اورتان دنبال شد. سپس، طیف FT-IR گرفته شد (شکل ۳). سپس شدت جذب فرکانس کششی گروه کربونیل با



شکل ۳: مقایسه طیف FT-IR پلی اورتان‌های تهیه شده

جدول ۲ حلالیت پلیمرهای پلی اورتان‌های سنتز شده از پلی‌ال‌های متفاوت و GAP

| Polyurethane | DMSO | DMF | Acetone | Choloroform | Toluene |
|--------------|------|-----|---------|-------------|---------|
| PU-2 | ± | ± | - | - | - |
| PU-1 | - | - | - | - | - |
| PU | + | + | ± | ± | - |

+ : خوب ± : متوسط - : کم

در هیچ کدام از حلال‌ها حل نشد. این نتیجه‌ها به‌طور کامل با نتایج مربوط به بررسی طیف‌های FTIR در مطالعه چگالی پیوند عرضی نمونه‌ها سازگار است. چرا که با افزایش پیوند عرضی در پلی‌اورتان‌های حلالیت آن‌ها کاهش می‌یابد [۹].

نتیجه گیری

برای بررسی پلی‌ال‌های بر پایه ترفتالیک اسید، به عنوان عوامل پیوند دهنده عرضی و گسترش دهنده زنجیر پلی اورتانی، بر چگالی پیوند عرضی پلی اورتان‌های به‌دست آمده از GAP، این پلی‌ال‌ها سنتز و عدد هیدروکسیل آن‌ها به‌دست آمد. سپس با استفاده از نسبت انتگرال پیک‌های CO به N₃ در طیف IR الاستومرهای به‌دست آمده و همچنین حلالیت نمونه سنتز شده، به عنوان ملاکی جهت بررسی چگالی پیوند عرضی، مشخص شد که پلی اورتان‌های به‌دست آمده از پلی‌ال‌های BDEGTPAE و DTMPPTA دارای پیوند عرضی بیشتری هستند.

شد که با وجود یکسان بودن نسبت NCO/OH در هر ۳ نمونه، نسبت شدت جذب CO به N₃ در این نمونه‌ها تفاوت محسوسی با هم دارند که اثبات می‌کند چگالی پیوند عرضی در حضور BDEGTPA و DTMPPTA افزایش یافته است.

همچنین استفاده از BDEGTPAE در نمونه‌ی PU-1 موجب افزایش چگالی پیوند عرضی شده است اما دارای چگالی پیوند عرضی کمتری نسبت به نمونه‌ی PU-2 است.

برای بررسی بیشتر الاستومرهای تهیه شده، حلالیت پلی اورتان‌های سنتز شده از پلی‌ال‌های متفاوت در حلال‌های با قطبیت متفاوت مثل دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرم آمید، استون، کلروفرم و تولوئن مورد آزمایش قرار گرفت (جدول ۲). نمونه PU تا حدودی در حلال‌های DMSO و DMF حل شد ولی در حلال استون و کلروفرم به صورت خیلی کم حل شد و در نهایت در حلال‌های تولوئن و حل نشد. نمونه‌ی PU-2 به صورت خیلی جزیی در DMSO و DMF حل شد. نمونه‌ی PU-1

مراجع

- [1] Yunlan, S.; Shufen, L.; Journal of Hazardous Materials; 154, 112-117; 2008.
- [2] Mathew S.; Manu, S. K.; Varghese, T. L.; Propellants, Explosives, Pyrotechnics; 33, 146-152; 2008.
- [3] Kasikci, H.; Pekel, F.; J. Appl. Polym. Sci.; 80, 65-70; 2001.
- [4] Vandberg, W.; U S Patent No 3645917; 1972.
- [5] Ringuette, S.; Dubois, C.; Stowe, R.; Charlet, G.; Propellants, Explosives, Pyrotechnics; 31, 131-138; 2006.
- [6] Murali Mohan, Y.; Mohana Raju, K.; Sreedhar B., Journal of Polymeric Materials; 55, 441-455; 2006.
- [7] Waterlot, V.; Couturier, D.; Waterlot C.; J. Appl. Polym. Sci.; 119, 1742-1751; 2011.
- [8] Dong, L.; Bing, L.; Kristi L., J. Appl. Polym. Sci.; 121, 957-963; 2011.
- [9] Nasar, A. S.; Mitsutoshi, J.; Kakimoto, M.; Eur. Polym. J.; 39, 1201-1208; 2003.
- [10] Petiaude, R.; Waton, H.; Thephan, Q.; Polymer; 33, 3155-3161; 1992.
- [11] Kadkin, O.; Osajda, K.; Kaszyski, P.; Barber, T.; Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry; 41, 1114-1123; 2003.
- [12] Kosigaya, M.; Hasuda, T.; US Patent No 4134868; 1979.
- [13] Sirisinha, K.; Chimdist, S.; Polymer Testing 25, 518-526; 2006.

FT-IR investigation of the cross-link density of the energetic polyurethanes prepared from GAP, TDI and terephthalic acid based polyols

A. Moghimi*, E. Omrani, and M. Mahmoodi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Hossein University

Received: September 2010, Revised: November 2010, Accepted: January 2011

Abstract: Energetic polyurethane based Glycidyl Azide Polymer (GAP) is widely developed as solid propellant binders. In this study, the synthesis of terephthalic acid based polyols was performed. The synthesized polyols were analyzed by hydroxyl number and ¹H NMR. Two synthesized polyols were found to be appropriate as cross-linker in the preparation of polyurethanes using GAP as the key diol reagent and 2,4-toluenediisocyanate. The cross-link density of prepared elastomers were evaluated using the comparison between relative intensities of carbonyl to azide group absorptions in FT-IR spectra. The results show that the replacement of TMP with synthesized aromatic polyols used as cross-linker led to an increase in cross-link density. Solubility test showed that the increase in cross-link density results in a decrease in solubility of cross-linked polyurethane polymers

Keywords: Energetic Polyurethanes, Terephthalic acid based Polyols, GAP