

بررسی تأثیر نسبت NCO/OH، غلظت و نوع کاتالیزور بر عمر کاربری سامانه پیونددهنده بر پایه پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل

محسن آذرگون^۱، عباس کبریت‌چی^۲، موسی نظری^۳

۱- کارشناس ارشد پیش‌رانه گرایش جامد ۲- دکتری مهندسی پلیمر، استادیار گروه مهندسی شیمی ۳- دانشجوی دکتری

مهندسی شیمی

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

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای

سال دوم، شماره ۳، نسخه ۱،

پاییز ۱۳۹۷، صفحه ۶۵-۷۶

چکیده

واژه‌های کلیدی

عمر کاربری
کاتالیزور پخت
مقدار R
گرانروی
پیونددهنده

در این پژوهش اثر مقادیر مختلف دو نوع کاتالیزور پخت رایج دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (DBT-) و تری‌فنیل بیسموت (TPB) و نسبت‌های مختلف NCO/OH (R) بر عمر کاربری و خواص فیزیکی سامانه پیونددهنده پلی‌یورتانی بر پایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) مورد بررسی قرار گرفته است. با افزایش مقدار کاتالیزور پخت برای هر دو نوع کاتالیزور، سرعت افزایش گرانروی سامانه پیونددهنده بیش‌تر می‌شود. همچنین با افزایش مقدار R از ۰/۸ تا ۱ سرعت افزایش گرانروی و چگالی اتصالات عرضی زیاد می‌شود. سامانه پیونددهنده برپایه ایزوفروندی‌ایزوسیانات (IPDI) دو مرحله مجزای افزایش گرانروی با دو ثابت سرعت متفاوت را نشان می‌دهد که این امر به حضور دو نوع گروه ایزوسیانات با واکنش‌پذیری‌های متفاوت در ساختار مولکولی این عامل پخت نسبت داده می‌شود. در ادامه خواص فیزیکی و تورم نمونه‌های پیونددهنده مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس این نتایج، پیونددهنده‌ای که دارای بیش‌ترین چگالی اتصالات عرضی است، دارای کمترین میزان تورم هم است. مقدار عمر کاربری از R ۱ به ۱/۱، بر خلاف انتظار افزایش می‌یابد. در هنگام استفاده از کاتالیزور DBTDL، اثر تفاوت واکنش‌پذیری بین دو گروه ایزوسیانات IPDI به وضوح قابل تشخیص است ولی زمانی که از کاتالیزور پخت TPB استفاده می‌شود این تفاوت مشاهده نمی‌شود.

*مسئول مکاتبات:

a.kebitchi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی یکی از مهم‌ترین مولفه‌های فرایندی تولید آن‌ها به شمار می‌رود که به طور عمده تحت تأثیر عمر کاربری سامانه پیونددهنده آن است. کامپوزیت پرانرژی بر پایه پلی‌بوتادیان خاتمه‌یافته با هیدروکسیل- HTPB (Hydroxyl terminat-ed Polybutadiene) شامل سامانه پیونددهنده (Binder) پلیمری، مواد افزودنی، پودر آلومینیوم (Aluminum) به‌عنوان سوخت فلزی و پودر AP (Ammonium Per-chlorate) به‌عنوان اکسیدکننده به طور گسترده‌ای در سامانه‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. فرایند اختلاط کامپوزیت پرانرژی در دو مرحله انجام می‌شود؛ که شامل مرحله پیش اختلاط تمام مواد تشکیل‌دهنده به‌جز عامل پخت در زمان مشخص و افزودن عامل پخت است. از آنجا که واکنش پخت پس از اضافه کردن عامل پخت به خمیر کامپوزیت پرانرژی آغاز می‌شود، زمان بهینه‌ی فرایند ریخته‌گری پس از اضافه کردن عامل پخت محدود می‌شود [۲]. خمیر کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB باید در پایان اختلاط، گرانروی مناسبی داشته باشد تا ریخته‌گری به سهولت انجام شود. به‌عبارت دیگر به مدت زمان پس از پایان فرایند اختلاط که کامپوزیت پرانرژی قابلیت ریخته‌گری دارد، عمر کاربری (Pot life) گویند. گرانروی پایین خمیر باعث همگن شدن مواد تشکیل‌دهنده در کامپوزیت پرانرژی می‌شود. عمر کاربری طولانی برای سامانه پیونددهنده HTPB به‌منظور سهولت فرایند پذیری و تولید گرین (Grain) بدون نقص ضروری است. شبکه‌های پلی‌یورتانی از طریق واکنش اتصالات عرضی HTPB با ایزوسیانات تشکیل می‌شوند [۳]. عوامل مؤثر بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی برپایه HTPB به‌طور جدی از سال ۱۹۷۶ مورد مطالعه قرار گرفته است [۴]. کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB باید در پایان اختلاط، گرانروی، سیالیت و عمر کاربری قابل قبولی داشته باشد؛ لذا عوامل مؤثر بر عمر کاربری نظیر کاتالیزور پخت، دما، عامل پخت، مقادیر α ، کاتالیزور، اثر سیس

و ترانس و گروه وینیلی رزین، سرعت و زمان همزدن، اندازه ذرات بار جامد و همچنین توزیع اندازه ذرات آمونیوم پرکلرات (AP) و آلومینیم (Al)، نرخ بارپذیری جامد، نرم‌کننده و ... توسط محققین و پژوهشگران مورد مطالعه قرار گرفت [۵-۷]. در جدول ۱ سیر مطالعاتی و پژوهشی بررسی عوامل مؤثر بر عمر کاربری سامانه پیونددهنده و کامپوزیت پرانرژی طی چهار دهه اخیر بیان شده است.

با توجه به اهمیت کاتالیزور در سینتیک واکنش‌های شیمیایی از دو کاتالیزور پخت DBTDL و TPB برای افزایش سرعت واکنش‌های پخت مورد استفاده قرار گرفته است. درصد وزنی کاتالیزور برحسب درصد وزنی HTPB بیان می‌شود که دلیل آن سازوکار عملکرد کاتالیزور است. کاتالیزور با تشکیل کمپلکس بین گروه عاملی NCO عامل پخت و گروه‌های هیدروکسیل HTPB سطح انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای واکنش این دو گروه را کاهش داده و باعث افزایش سرعت واکنش این دو می‌شود، بنابراین باید برحسب درصد وزنی یکی از این دو واکنشگر مورد استفاده قرار گیرد. به‌طور متداول کاتالیزور مورد استفاده در پلی‌یورتان‌ها برحسب پلی‌ال مورد استفاده بیان می‌شود. انرژی فعال‌سازی کاتالیزورهای DBTDL و TPB به ترتیب ۳۰ و ۴۹ کیلوژول بر مول است. با توجه به انرژی فعال‌سازی کمتر کاتالیزور DBTDL نسبت به TPB، کاتالیزور DBTDL سرعت واکنش‌های پخت را به میزان بیشتری افزایش می‌دهد. از بین عوامل مؤثر بر عمر کاربری، نوع کاتالیزور پخت، مقدار کاتالیزور و همچنین میزان R (NCO/OH) دارای اهمیت بسیاری است.

۲ تجربی

۲-۱ مواد و تجهیزات

رزین پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) با متوسط وزن مولکولی 3090 g/mol ، عدد هیدروکسیل $38/2 \text{ mg KOH/gr}$ و گرانروی $5/256 \text{ Pa.S}$ در دمای 40°C و عاملیت $2/1$ ، نرم‌کننده دی‌اکتیل سباسات (DOS) با $99/46\%$ استر و اسیدیته $0/36\%$ ، عامل پخت IPDI

جدول ۱ بررسی عوامل مؤثر بر عمر کاربری سامانه پیونددهنده و کامپوزیت پرانرژی طی چهار دهه اخیر

ردیف	نوع مرجع	عنوان	نویسندگان	سال انتشار	مرجع
۱	Patent	افزایش عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB به وسیله فسفین اکسید	مارجوری و همکاران	۱۹۷۶	[۲]
۲	Patent	افزایش عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی به وسیله ترکیبات آزیری دینی	مارجوری و همکاران	۱۹۷۷	[۳]
۳	Patent	روشی برای افزایش عمر کاربری در واکنش های پخت	رونالد ساند و همکاران	۱۹۸۵	[۴]
۴	Article	عمر کاربری و اندازه گیری آن با کاهش دود کامپوزیت پرانرژی	هاروسوکه توکی و همکاران	۱۹۹۱	[۵]
۵	Article	رئولوژی کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB: اثر سرعت و زمان اختلاط	ماتیا و همکاران	۱۹۹۳	[۶]
۶	Article	مطالعه پخت سامانه پیونددهنده کامپوزیت پرانرژی بر پایه پلی یورتان	گویندان و همکاران	۱۹۹۴	[۷]
۷	Article	خواص مکانیکی الاستومرهای بر پایه HTPB-IPDI	سام اوزکار	۱۹۹۷	[۸]
۸	Article	رئولوژی کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB: توسعه و ارزیابی عمر کاربری	ماتیا و همکاران	۱۹۹۶	[۹]
۹	Article	ارزیابی معیارهای ترکیب پلیمر HTPB براساس افزایش گرانی و خواص مکانیکی خمیر	راما روا و همکاران	۲۰۰۰	[۱۰]
۱۰	Article	ارزیابی رئوسینتیکی و تشکیل شبکه پلی یورتان بر پایه HTPB	سکار و همکاران	۲۰۰۱	[۱]
۱۱	Article	مطالعات رئوسینتیکی روی تشکیل شبکه پلی یورتان بر پایه HTPB	سکار و همکاران	۲۰۰۲	[۱۱]
۱۲	Article	مطالعه DSC روی تأثیر کاتالیزورها و ایزوسیانات ها بر واکنش پخت HTPB	کورا پینا و همکاران	۲۰۰۴	[۱۲]
۱۳	Article	تأثیر افزودنی ها بر خواص کامپوزیت پرانرژی راکتی	وسنا رودیک و همکاران	۲۰۰۴	[۱۳]
۱۴	Article	تأثیر عوامل پخت بر خواص کامپوزیت پرانرژی راکتی	وسنا رودیک و همکاران	۲۰۰۵	[۱۴]
۱۵	Article	تأثیر عوامل پخت دوگانه بر فرایند پذیری کامپوزیت پرانرژی	جاوالکار و همکاران	۲۰۰۷	[۱۵]
۱۶	Article	رفتار رئولوژی کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB: اثر دما و عمر کاربری بر سرعت ریخته گری	ماهانتا و همکاران	۲۰۰۷	[۱۶]
۱۷	Article	مطالعه اثر کاتالیزور TEPB بر واکنش پخت شدن سامانه پیونددهنده HTPB	چانگ و همکاران	۲۰۱۶	[۱۷]
۱۸	Article	مطالعه تأثیر نرم کننده و TDI در دماهای مختلف بر کامپوزیت پرانرژی	جاوالکار و همکاران	۲۰۰۹	[۱۸]
۱۹	Article	مسائل مربوط به افزایش عمر کاربری سامانه پیونددهنده کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB	سکار و همکاران	۲۰۱۵	[۱۹]
۲۰	Article	تجزیه و تحلیل رئوسینتیکی خمیر کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB	ماهانتا و همکاران	۲۰۱۰	[۲۰]
۲۱	Article	ارزیابی فرایند اتصالات عرضی و زمان تشکیل ژل برای سامانه HTPB-IPDI	نیکولاس داکرات و همکاران	۲۰۱۳	[۲۱]
۲۲	Article	رفتار پخت پلی یورتان به عنوان رزین و اتصال دهنده پلیمری مواد منفجره	سانگموک و همکاران	۲۰۱۵	[۲۲]
۲۳	Article	گرانروی پخت پیونددهنده HTPB برای نشان دادن ذرات میکرو و نانو آلومینیوم	فیلیپو مچی	۲۰۱۴	[۲۳]
۲۴	Article	شبکه های پلی یورتانی بر پایه HTPB برای طراحی پیونددهنده کامپوزیت پرانرژی	سکار و همکاران	۲۰۱۴	[۲۴]
۲۵	Article	خواص رئولوژی و پخت برای عملکرد پیشرفته پلی یورتان	بتریز لوسو	۲۰۱۴	[۲۵]
۲۶	Article	تأثیر میکروساختار روی پلی یورتان بر پایه HTPB	دی و همکاران	۲۰۱۵	[۲۶]
۲۷	Article	تجزیه و تحلیل رئوسینتیکی پخت سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB-DOA-MDI	چای و همکاران	۲۰۱۶	[۲۷]
۲۸	Article	بررسی عملکرد رزین بر رفتار پخت و خواص مکانیکی پلی یورتان بر پایه HTPB	طوسی و شهیدزاده	۲۰۱۵	[۲۸]
۲۹	Article	مروری کوتاه بر تأثیر مولفه های فرایندی بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی بر پایه پلی بوتادین دارای گروه هیدروکسیل انتهایی	محمد تقی نژاد هادی	۲۰۱۸	[۲۹]

استفاده شده است. مقدار R توسط معادله (۱) محاسبه می‌شود. در جدول (۲) مقدار اجزای مورد استفاده در نمونه‌های سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB بیان شده است. سامانه پیونددهنده به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط می‌شود. دمای انجام آزمایش 50°C در نظر گرفته شده است. هر ۱۵ دقیقه یکبار گرانیروی، درصد گشتاور پیچشی، نوع اسپیندل و سرعت اسپیندل را یادداشت کرده و گرانیروی مطابق معادله (۲) محاسبه می‌شود.

$$R = \frac{56100 \times PI \times MI \times nI}{MWI \times MR \times OH_{nb}}$$

معادله (۱):

PI = خلوص عامل پخت

MI = درصد جرمی عامل پخت

nI = عاملیت عامل پخت

MWI = جرم مولکولی عامل پخت

MI = HTPB درصد وزنی رزین

HTPB = OH_{nb} تعداد OH رزین

برای محاسبه مقدار گرانیروی سامانه پیونددهنده در حال

با وزن مولکولی $222/3 \text{ g/mol}$ و چگالی $1/06 \text{ gr/cm}^3$ کاتالیزور پخت DBTDL با جرم مولکولی (g/mol) $631/56$ و چگالی (g/ml) $1/066$ و کاتالیزور پخت TPB با جرم مولکولی (g/mol) $440/298$ و چگالی $1/585$ همگی از صنعت تهیه شدند.

برای تعیین عمر کاربری سامانه پیونددهنده از دستگاه گرانیروی سنج چرخشی بروکفیلد مدل LVDV-II+P و برای اندازه‌گیری میزان سختی نمونه‌های تهیه‌شده، از دستگاه سختی سنج Shore A مدل ۱۱ ساخت شرکت SANTAM استفاده شد. استاندارد مورد استفاده برای آزمون سختی، ASTM D2240 است [۴-۵].

۲-۲ تهیه فرمول بندی‌های سامانه پیونددهنده برپایه BPTH

در این آزمایش به ترتیب از مقادیر مخلف کاتالیزور پخت (% ۰/۰۱، % ۰/۰۰۷۵ و % ۰/۰۰۵)، رزین HTPB، % ۱۳/۹۵ DOS و در انتها % ۶/۰۵ عامل پخت IPDI

جدول ۲ مقدار اجزای مورد استفاده در سامانه پیونددهنده بر پایه پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (در مقدار ۷۹/۵۴٪)

HTPB و % ۱۳/۹۵ SD (Sample DBTDL)، (DOS) و ST (Sample TPB)

مقدار اجزا (%)				کد نمونه	ردیف
IPDI	TPB	DBTDL	R		
۵/۷۲	-	۰/۰۰۸	۱/۱	SD۰/۰۱-۱/۱	۱
۵/۲	-	۰/۰۰۸	۱	SD۰/۰۱-۱	۲
۴/۶۸	-	۰/۰۰۸	۰/۹	SD۰/۰۱-۰/۹	۳
۴/۲	-	۰/۰۰۸	۰/۸	SD۰/۰۱-۰/۸	۴
۵/۷۲	-	۰/۰۰۶	۱/۱	SD۰/۰۰۷۵-۱/۱	۵
۵/۲	-	۰/۰۰۶	۱	SD۰/۰۰۷۵-۱	۶
۴/۶۸	-	۰/۰۰۶	۰/۹	SD۰/۰۰۷۵-۰/۹	۷
۴/۲	-	۰/۰۰۶	۰/۸	SD۰/۰۰۷۵-۰/۸	۸
۵/۷۲	-	۰/۰۰۴	۱/۱	SD۰/۰۰۵-۱/۱	۹
۵/۲	-	۰/۰۰۴	۱	SD۰/۰۰۵-۱	۱۰
۴/۶۸	-	۰/۰۰۴	۰/۹	SD۰/۰۰۵-۰/۹	۱۱
۴/۲	-	۰/۰۰۴	۰/۸	SD۰/۰۰۵-۰/۸	۱۲
۵/۲	۰/۰۰۸	-	۱	ST۰/۰۱-۱	۱۳
۴/۶۸	۰/۰۰۸	-	۰/۹	ST۰/۰۱-۰/۹	۱۴
۵/۲	۰/۰۰۶	-	۱	ST۰/۰۰۷۵-۱	۱۵
۴/۶۸	۰/۰۰۶	-	۰/۹	ST۰/۰۰۷۵-۰/۹	۱۶

۲-۴ آزمون سختی سامانه‌های پیونددهنده برپایه IDPI-BPTH در حضور دو کاتالیزور پخت LDTBD و BPT در مقادیر مختلف

مدت زمانی که برای پخت سامانه پیونددهنده در نظر گرفته شد ۷ روز است. با افزایش روزهای سپری شده میزان سختی سامانه‌های پیونددهنده نیز افزایش می‌یابد و پخت کامل تر می‌شود. با گذشت زمان بر مقدار اتصالات عرضی درون پیونددهنده افزوده شده و سختی سامانه پیونددهنده نیز افزایش می‌یابد. (بعد از طی ۷ روز، سختی سامانه پیونددهنده ثابت می‌شود) [۲۲].

۳ نتایج و بحث

۳-۱ بررسی عمر کاربری سامانه پیونددهنده HT- PB-IPDI با مقدار کاتالیزور (DBTDL) ۰/۱٪ و R=۱/۰ در دمای ۵۰°C

شکل (۱) روند تغییرات Ln گرانروی نسبت به زمان را برای سامانه پیونددهنده HTPB-IPDI در دمای ۵۰°C نشان می‌دهد. گرانروی مخلوط در حال پخت شدن با گذشت زمان و تشکیل یورتان، افزایش می‌یابد. افزایش گرانروی در طول فرایند پخت به دو عامل تقسیم بستگی دارد: (۱) افزایش وزن مولکولی به دلیل رشد زنجیره‌ی پلیمری (۲) شاخه‌دار شدن زنجیره به علت حضور پیش‌پلیمر یا مواد افزودنی [۱]. میزان گرانروی سامانه در حال پخت در هر زمان (t) را می‌توان از طریق معادله‌ی ۵ به صورت تابع نمایش نشان داد [۱]:

$$\eta_t = \eta_0 e^{kt} \quad \text{معادله (۵)}$$

اگر از رابطه‌ی بالا لگاریتم (ln) بگیریم، معادله ۶ حاصل می‌شود [۱]:

$$\ln \eta_t = \ln \eta_0 + k \quad \text{معادله (۶)}$$

گرانروی در زمان $\eta_t = t$

گرانروی در زمان شروع η_0

بنابراین نمودار بر اساس لگاریتم گرانروی در مقابل زمان باید به صورت خط راست رسم شود که شیب آن، ثابت سرعت (k) برای افزایش گرانروی است.

پخت از معادله (۲) استفاده می‌شود [۲۹].

معادله (۲):

$$FSR = TK * SMC * \frac{10000}{RPM}$$

FSR (full Scale Viscosity Range) = بیشینه گرانروی بر حسب

سانتی پوز cP

TK (torque) = درصد گشتاور پیچشی

SMC (spindle multiplier constant) = ضریب ثابت اسپیندل

RPM (spindle speed) = سرعت چرخش اسپیندل (دور بر دقیقه)

۳-۲ آزمون تورم برای سامانه پیونددهنده IDPI-BPTH با کاتالیزور LDTBD و BPT

آزمون تورم برای نمونه‌های سامانه پیونددهنده در حلال تولوئن و در دمای ۲۵°C انجام شد. برای انجام آزمون تورم برای سامانه پیونددهنده HTPB-IPDI، نمونه‌ها ابتدا برش‌کاری و سپس توزین و اندازه‌گیری ابعاد نمونه‌ها قبل از متورم‌سازی انجام شده است و بعد از آن نمونه‌ها در حلال تولوئن قرار گرفتند [۳۰-۳۲]. نمونه‌ها پس از گذشت ۲۴ ساعت از حلال خارج و مقدار تورم تعادلی نمونه‌ها از راه وزن‌سنجی معین شد. سپس نمونه به مدت ۲ ساعت در گرم‌خانه در دمای ۱۰۰°C قرار گرفت تا حلال آن خارج شود و در مرحله بعد مجدداً نمونه خشک‌شده توزین و نتایج ثبت شد [۳۰].

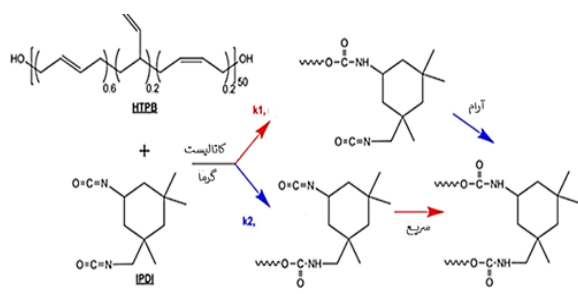
کسر حجمی و چگالی اتصالات عرضی با استفاده از نتایج آزمون تورم و معادله فلوری-رنر (Flory-Rhener) (معادله ۳ و ۴) محاسبه شده است [۳۰، ۳۱ و ۳۲].

معادله (۳):

$$v = \frac{1}{1 + \left\{ \frac{m_s - m_{ex}}{m_{ex}} \right\} \left\{ \frac{\rho_p}{\rho_s} \right\}}$$

$$\mu = \frac{-[\ln(1-v) + v + xv^2]}{V \left[v^{1/3} - \frac{v}{2} \right]} \quad \text{معادله (۴)}$$

در این معادله‌ها v کسر حجمی پلیمر، ms وزن نمونه پس از تورم تعادلی، mex وزن نمونه خشک‌شده، pp چگالی پلیمر، ps چگالی حلال تولوئن، χ ضریب برهم‌کنش پلیمر حلال برابر با ۰/۳۵۵، V حجم مولی حلال (cm³/mol) و μ چگالی اتصالات عرضی است [۳۰].



شکل ۲ طرح‌واره واکنش HTPB با IPDI [۳۶].

پخت شد، این نمونه دارای خواص لاستیکی مطلوب بوده و سختی آن نیز برابر با Shore A ۱۵/۳۳ است [۲۲] و [۳۴]. طرح‌واره واکنش پخت بین HTPB و IPDI در شکل ۲ نشان داده شده است.

۳-۲ مقایسه عمر کاربری سامانه‌های پیونددهنده

بر پایه BPTH

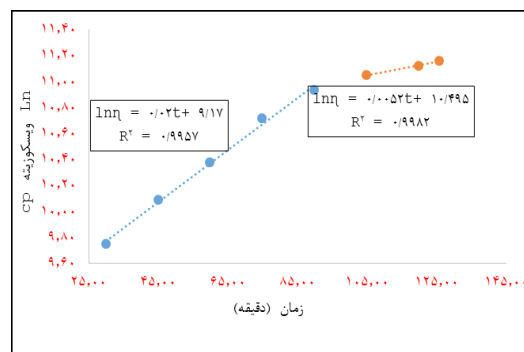
۳-۲-۱ اثر نوع کاتالیزور

شکل (۳) نمودار سامانه‌های پیونددهنده‌ای را نشان می‌دهد که مقدار R و مقدار کاتالیزور پخت آن‌ها با هم برابر است. در سامانه‌های پیونددهنده‌ای که دارای کاتالیزور پخت DBTDL هستند، افزایش گرانیروی در واحد زمان با سرعت بیشتری انجام می‌شود. همچنین تشخیص دو مرحله بودن واکنش در نمودار با سامانه پیونددهنده حاوی کاتالیزور پخت DBTDL با وضوح بیشتری قابل تشخیص است [۳۵].

۳-۲-۲ اثر مقدار R

در شکل (۴ و ۵) سامانه‌های پیونددهنده‌ای را مشاهده می‌کنید که نوع و مقدار کاتالیزور (DBTDL) پختشان، یکسان ولی مقدار R آن‌ها، متفاوت است. در شکل ۴ و ۵ مشاهده می‌کنید که با زیاد شدن مقدار R از ۰/۸ تا ۱- مقدار شیب خط (سرعت افزایش گرانیروی) افزایش می‌یابد ولی با افزایش مقدار R از ۱- تا ۱/۱ مقدار شیب خط کاهش می‌یابد.

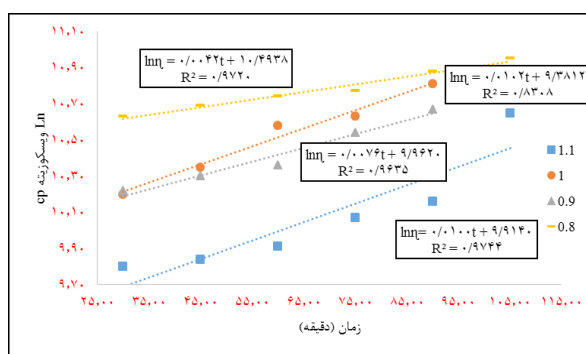
در شکل (۶) سامانه‌های پیونددهنده‌ای را مشاهده می‌کنید که مقدار کاتالیزور و نوع کاتالیزور پختشان یکسان ولی مقدار R آن‌ها متفاوت است. با توجه به نمودارهای رسم شده قابل درک است که با افزایش مقدار R در



شکل ۱ تغییرات لگاریتم طبیعی گرانیروی نسبت به زمان برای سامانه پیونددهنده با مقدار کاتالیزور (دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات) ۰/۰۱٪ و مقدار ایزوسیانات به هیدروکسیل (R) برابر ۱/۰ و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد

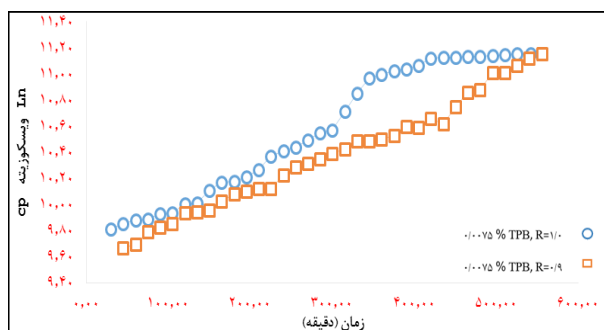
همان‌طوری که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، با افزایش زمان، گرانیروی نیز افزایش یافته است. این امر به دلیل تشکیل اتصالات عرضی و افزایش وزن مولکولی در نتیجه افزایش رشد زنجیر پلیمر به دلیل پخت سامانه پیونددهنده HTPB-IPDI است. IPDI دارای ساختار حلقوی و نامتقارن آلیفاتیک و همچنین ایزوسیانات نوع اول و نوع دوم است، همان‌طوری که در شکل (۱) مشاهده می‌ود، با افزایش زمان، گرانیروی به صورت خطی در حال افزایش است (طبق معادله ۶) [۱۲ و ۳۳].

با توجه به شکل (۱) مرحله اول واکنش از EOM (End of Mixing) تا ۹۰ دقیقه و مرحله دوم واکنش از ۱۰۵ تا ۱۲۶ دقیقه است. بنابراین نقطه جهش به دلیل انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم از ۹۰ دقیقه به ۱۰۵ دقیقه مشاهده می‌شود. با توجه به شکل (۱) مرحله اول واکنش دارای ثابت سرعت k_1 ۰/۰۲ بوده و مرحله دوم واکنش دارای ثابت سرعت k_2 ۰/۰۰۵۲ است. ثابت سرعت افزایش گرانیروی در مرحله اول، بیش از سه برابر مرحله دوم است. علت این پدیده، واکنش پذیری بالاتر گروه ایزوسیانات (گروه ایزوسیاناتی که به صورت مستقیم به حلقه آلیفاتیک متصل است) نسبت به گروه ایزوسیاناتی که به گروه متیل متصل، به دلیل نبود گروه متیل به عنوان عامل فضایی مزاحم است. این نمونه پس از ۷ روز قرار گرفتن در گرم‌خانه با دمای ۶۰ °C،

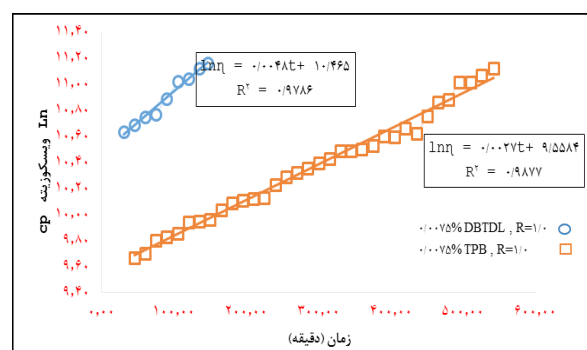


شکل ۴ منحنی های مرحله اول افزایش گرانی (اولین ثابت سرعت) ۴ سامانه پیونددهنده در مقدار ۰/۰۰۷۵ % کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات

بیشتر از عمر کاربری در مقدار $R=1$ و همچنین مقدار عمر کاربری کمتری نسبت به $R=0.9$ دارد که این نتیجه حاصل شده برای تمامی نمونه های انجام شده نیز صدق می کند [۳۵]. با توجه به بررسی ها و تحقیقات انجام گرفته احتمالاً، دلیل این نتیجه حاصل شده به این شرح است: با توجه به این که IPDI و HTPB دو ماده با ماهیت های مختلف هستند در نتیجه امتزاج پذیری متفاوتی در هنگام ترکیب با یکدیگر دارند. وقتی میزان R بیش تر از مقدار ۱ می شود، عامل پخت IPDI به صورت توده در می آید که به دلیل جاذبه ای است که بین مولکول های یکسان IPDI اتفاق می افتد و در نتیجه سطح واکنش بین عامل پخت و رزین HTPB کاهش می

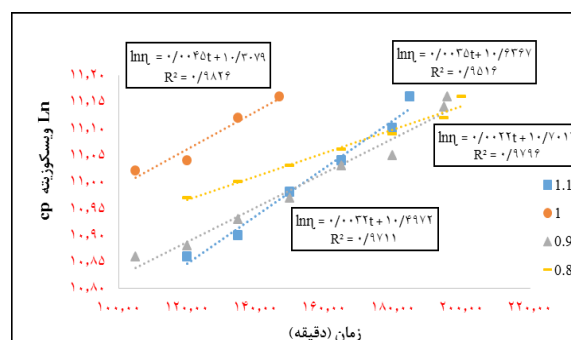


شکل ۶ مقایسه دو سامانه پیونددهنده در مقدار ۰/۰۰۷۵ % کاتالیزور تری فنیل بیسموت

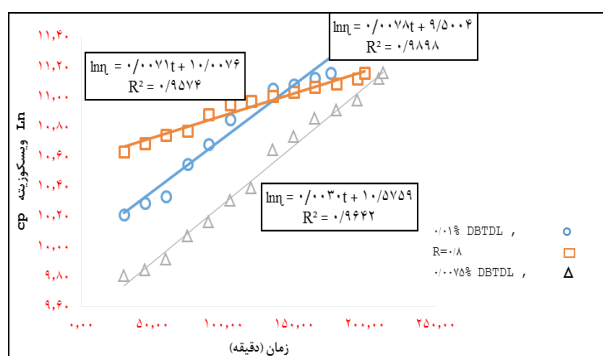


شکل ۳ مقایسه گرانی دو سامانه پیونددهنده در مقدار ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر ۱/۰ و مقدار ۰/۰۰۷۵ % کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات و تری فنیل بیسموت

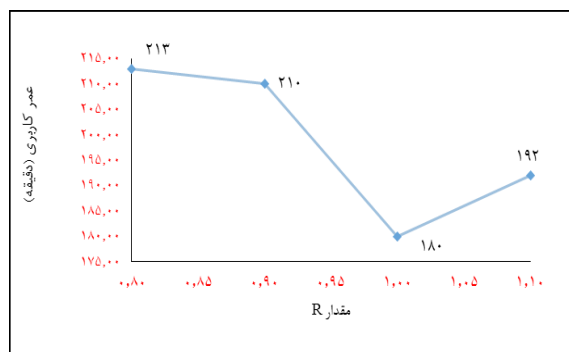
سامانه های پیونددهنده، گرانی در زمان کمتری نسبت به سامانه های دیگر افزایش و در نتیجه مقدار عمر کاربری کاهش می یابد [۲۲ و ۳۳]. در شکل (۷) روند تغییرات عمر کاربری با افزایش مقدار R بیان شده است [۳۵]. با افزایش مقدار R نمونه های سامانه پیونددهنده برپایه HTPB روند کاهش میزان عمر کاربری مشاهده می شود برای مثال با افزایش R از مقدار ۰/۸ تا ۱/۰ میزان عمر کاربری کاهش می یابد اما نکته قابل توجه آن است که ما انتظار داشتیم که با افزایش مقدار R از ۱/۰ به ۱/۱، عمر کاربری نیز کاهش یابد ولی برعکس، افزایش در مقدار عمر کاربری را مشاهده کردیم. افزایش عمر کاربری برای $R=1/1$



شکل ۵ منحنی های مرحله اول افزایش گرانی (اولین مقدار ثابت سرعت) ۴ سامانه پیونددهنده در مقدار ۰/۰۰۷۵ % کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات



شکل ۸ مقایسه ۳ سامانه پیونددهنده در مقدار ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر ۰/۸ و مقدار کاتالیزورهای متفاوت

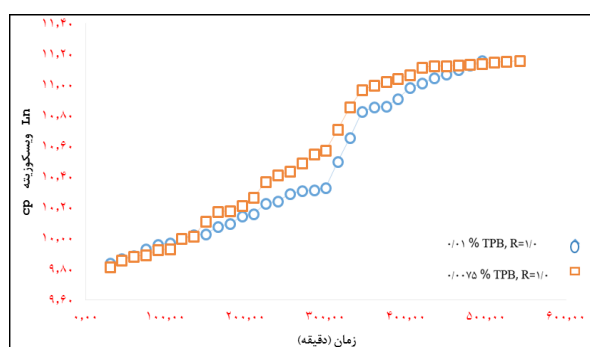


شکل ۷ نمودار تغییرات روند عمر کاربری با افزایش مقدار ایزوسیانات به هیدروکسیل

۳-۳ مقایسه سختی سامانه‌های پیونددهنده بر پایه BPTH

۱-۳-۳ مقایسه سختی ۴ سامانه پیونددهنده بر پایه BPTH در مقدار ۰/۱۰٪ کاتالیزور LDTBD

در شکل (۱۰) نمودار سختی سامانه‌های پیونددهنده با مقادیر مختلف R و مقدار کاتالیزور برابر ارائه شده است از هر نمونه بعد از طی ۴-۸ روز از قرار داشتن در گرم‌خانه در دمای 60°C مقدار سختی اندازه‌گیری شده است. نمونه‌های پخت نشده مقدار سختی را بین ۴-۰ و نمونه‌های پخت شده مقدار سختی را بالاتر از ۴ نشان می‌دهند. مقدار سختی نمونه‌ها پس از طی چند روز افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده پخت سامانه پیونددهنده است. (یک نمونه از ۱۶ نمونه ارائه شده است).



شکل ۹ مقایسه ۲ سامانه پیونددهنده در مقدار ایزوسیانات به هیدروکسیل برابر ۱/۰ و مقدارهای متفاوت کاتالیزور تری‌فنیل‌بیس‌موت

یابد. کاهش سطح واکنش باعث کاهش سرعت واکنش پخت (تشکیل یورتان) و در نتیجه باعث افزایش مقدار عمر کاربری می‌شود [۳۵].

۳-۲-۳ اثر نوع و مقدار کاتالیزور BPT و LDTBD

در شکل (۸) و (۹) سامانه‌های پیونددهنده‌ای ارائه شده‌اند که مقدار R و مقدار کاتالیزور پخت‌شان یکسان ولی نوع کاتالیزور آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. در نمودار مشاهده می‌کنید که سرعت افزایش گرانیوی در حضور کاتالیزور DBTDL بیشتر از TPB است، در نتیجه عمر کاربری در حضور DBTDL کمتر است [۱].

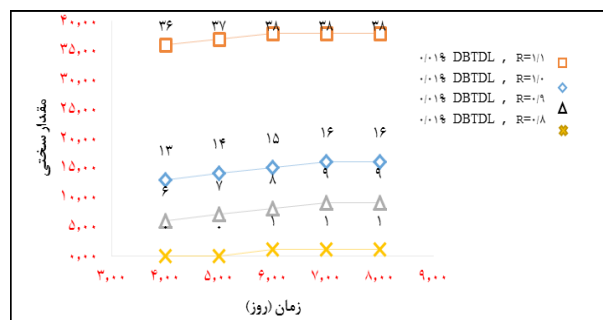
با استفاده از مقادیر وزنی بدست آمده برای سامانه پیونددهنده HTPB-IPDI با کاتالیزور DBTDL و TPB قبل و بعد از آزمون تورم، با به‌کارگیری فرمول‌ها، مولفه‌های حاصل از آزمون تورم برای نمونه‌های ذکر شده محاسبه شده‌اند. با افزایش مقدار R و مقدار کاتالیزور پخت؛ مقدار چگالی اتصالات عرضی در بازه زمانی مشخص، بیشتر می‌شود. با افزایش مقدار چگالی اتصالات عرضی، مقدار سختی و میزان پخت سامانه پیونددهنده نیز افزایش می‌یابد. با افزایش میزان چگالی اتصالات عرضی مقدار تورم نمونه‌های سامانه پیونددهنده کاهش می‌یابد. برای مثال، دو نمونه با مقدار R، ۱/۱ و ۰/۹ و مقدار یکسان کاتالیزور پخت، نمونه دارای مقدار R، ۱/۱ مقدار چگالی اتصالات عرضی و سختی بیشتری دارد همچنین میزان تورم آن کمتر است [۳۰-۳۲].

در جدول (۳) به صورت کامل، تمام داده‌های به دست آمده از نمونه‌های سامانه پیونددهنده بیان شده است.

۴ نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی اثر کاتالیزور پخت و مقدار R روی عمر کاربری و خواص مکانیکی سامانه پیونددهنده، نتایج به دست آمده بدین شرح است:

(۱) با اعمال تغییرات در مقدار کاتالیزور پخت، عمر کاربری هم تغییر می‌کند. با افزایش درصد میزان کاتالیزور پخت به واکنش، عمر کاربری کاهش می‌یابد و برعکس.



شکل ۱۰ مقایسه سختی ۴ سامانه پیونددهنده در مقدار ۰/۰۱٪ کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات

جدول ۳ عمر کاربری نمونه‌های سامانه پیونددهنده بر پایه پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با هیدروکسیل

ردیف	کد نمونه	میانگین مقدار سختی در روزهای ۴-۸ پس از افزودن عامل پخت	چگالی اتصالات عرضی (μ) عرضی (mol/m^3) 10^4	وزن مولکولی بین نقاط اتصال عرضی (M_c) عرضی ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R	عمر کاربری (دقیقه)	نتایج قابل مشاهده (پس از ۷ روز)
۱	SD۰/۰۱-۱/۱	۳۷/۴	۲/۹	۱۱۸۲۶	۱/۱	۱۶۶	پخت
۲	SD۰/۰۱-۱	۱۴/۸	۲/۷	۱۲۱۴۵	۱/۰	۱۲۶	پخت
۳	SD۰/۰۱-۰/۹	۷/۸	-	-	۰/۹	۱۶۷	پخت
۴	SD۰/۰۱-۰/۸	۰/۶	-	-	۰/۸	۱۷۶	عدم پخت
۵	SD۰/۰۰۷۵-۱/۱	۳۱/۸	۲/۲	۱۳۳۱۸	۱/۱	۱۸۵	پخت
۶	SD۰/۰۰۷۵-۱	۹/۸	۲/۱	۱۳۶۵۴	۱/۰	۱۴۷	پخت
۷	SD۰/۰۰۷۵-۰/۹	۹/۴	-	-	۰/۹	۱۹۶	عدم پخت
۸	SD۰/۰۰۷۵-۰/۸	۰/۶	-	-	۰/۸	۲۰۰	عدم پخت
۹	SD۰/۰۰۵-۱/۱	۱۲/۴	۱/۸	۱۴۱۱۹	۱/۱	۱۹۲	پخت
۱۰	SD۰/۰۰۵-۱	۸/۴	۱/۷	۱۴۶۲۶	۱/۰	۱۸۰	پخت
۱۱	SD۰/۰۰۵-۰/۹	۰	-	-	۰/۹	۲۱۰	عدم پخت
۱۲	SD۰/۰۰۵-۰/۸	۰	-	-	۰/۸	۲۱۳	عدم پخت
۱۳	ST۰/۰۱-۱	۱۴/۴	۲/۳	۱۲۹۸۴	۱/۰	۴۹۵	پخت
۱۴	ST۰/۰۱-۰/۹	۱/۸	-	-	۰/۹	۵۱۵	عدم پخت
۱۵	ST۰/۰۰۷۵-۱	۱۱/۸	۱/۸	۱۴۳۱۴	۱/۰	۵۴۲	پخت
۱۶	ST۰/۰۰۷۵-۰/۹	۰	-	-	۰/۹	۵۵۵	عدم پخت

(۲) با افزایش یا کاهش مقدار کاتالیزور پخت، سرعت واکنش تغییر می‌کند و تغییرات سرعت واکنش بر تعیین زمان موثر خواهد بود.

(۳) میزان سختی نمونه‌های سامانه پیونددهنده برپایه HTPB به مقدار R و مقدار کاتالیزور پخت بستگی دارد. تغییرات سختی نمونه‌های سامانه پیونددهنده برپایه HTPB با افزایش مقدار R از ۰/۸ تا ۱/۱ و همچنین با افزایش مقدار کاتالیزور پخت، افزایش می‌یابد. نمونه‌های سامانه پیونددهنده‌ای که بعد از گذشت ۷ روز در دمای ۵۰°C پخت نشد، تغییرات سختی را بین ۰-۴ نشان می‌دهند. نمونه‌های سامانه پیونددهنده‌ای که بعد از گذشت این مدت زمان، پخت شدند میزان سختی بیشتر از ۴ را دارند.

(۴) چگالی اتصالات عرضی نمونه‌های سامانه پیونددهنده‌ای

که بعد از گذشت ۷ روز در دمای ۵۰°C پخت شدند، مقادیر مختلفی را نشان می‌دهند. نمونه‌های سامانه پیونددهنده که بیش‌ترین مقادیر R و کاتالیزور پخت را دارند، بیش‌ترین میزان چگالی اتصالات عرضی و تشکیل شبکه یورتان و همچنین کمترین میزان تورم را نشان می‌دهند.

(۵) مقادیر عمر کاربری در سامانه‌های پیونددهنده برپایه HTPB در حضور کاتالیزور پخت DBTDL کمتر از کاتالیزور پخت TPB است که دلیل آن، واکنش‌پذیری و فعالیت بیشتر کاتالیزور پخت DBTDL نسبت به TPB است. کاتالیزور پخت DBTDL انرژی فعال‌سازی و مرحله گذار واکنش تشکیل یورتان را بیشتر تأمین می‌کند و در نتیجه، سرعت واکنش تشکیل یورتان و عمل پخت در حضور کاتالیزور DBTDL بیشتر می‌شود و مقدار عمر کاربری آن کمتر می‌شود.

مراجع

- 1- Sekkar, V. K. Ambika Devi, and K. Ninan, Rheo-kinetic Evaluation on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science*. 79(10): p. 1869-1876. 2001
- 2- Cucksee, Marjorie T., and Henry C. Allen. "Extension of Pot Life of HTPB Composite Propellants by Phosphine Oxides." U.S. Patent No. 3,974,004. 10 Aug. 1976.
- 3- Cucksee, Marjorie T., and Henry C. Allen. "Pot Life Extension of Isocyanate Cured Propellants by Aziridine Compounds." U.S. Patent No. 4,019,933. 26 Apr. 1977.
- 4- Sanden, R. "Method for Extension of Pot Life in Curing Reactions." U.S. Patent No. 4,493,916. 15 Jan. 1985.
- 5- Tokui, H. and A. Iwama, Pot Life Problem and its Measure with a Reduced Smoke Propellant Production. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 16(3): p. 105-109, 1991.
- 6- Muthaiah, R. Manjari, R., Krishnamurthy, V. N., & Gupta, B. R. Rheology of HTPB Propellant: Effect of Mixing Speed and Mixing Time. *Defence Science Journal*. 43(2): p. 167, 1993.
- 7- Govindan, G. and S. Athithan, Studies on Curing of Polyurethane Propellant Binder System. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 19(5): p. 240-244, 1994.
- 8- Haska, S. B. Bayramli, E., Pekel, F., and Özkar, S., Mechanical Properties of HTPB-IPDI-Based Elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*. 64(12): p. 2347-2354, 1997.
- 9- Muthiah, R. V. Krishnamurthy, and B. Gupta, Rheology of HTPB Propellant: Development of Generalized Correlation and Evaluation of Pot life. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 21(4): p. 186-19, 1996.
- 10- Rao, M. R. Scariah, K. J., Varghese, A., Naik, P. V., Swamy, K. N., & Sastri, K. S. Evaluation of Criteria for Blending Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) Polymers Based on Viscosity Build-up and Mechanical Properties of Gumstock. *European Polymer Journal*. 36(8): p. 1645-1651, 2000.
- 11- Sekkar, V. S. Venkatachalam, and K. Ninan, Rheokinetic Studies on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene. *European Polymer Journal*. (1)38: p. 169-178, 2002.
- 12- Korah Bina, C. K. Kannan, and K. Ninan, DSC Study on the Effect of Isocyanates and Catalysts on the HTPB Cure Reaction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 78(3): p. 753-760V, 2004.
- 13- Rodić, V. and M. Petrić, The Effect of Additives on Solid Rocket Propellant Characteristics. *Scientific Technical Review*. 54(3-4): p. 9-1, 2004.
- 14- Vesna, R. and M. Petric, The Effect of Curing Agents on Solid Composite Rocket Propellant Characteristics. *Scientific-Technical Review*: p. 46-50, 2005.
- 15- Jawalkar, S. Kurva, R., Singh, P. P., and Bhattacharya, B., Influence of Bicurative on Processibility of Composite Propellant. *Defence Science Journal*. 57(5): p. 669, 2007.
- 16- Mahanta, A. I. Dharmasaktu, and P. Pattnayak, Rheological Behaviour of HTPB-Based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate. *Defence Science Journal*. 57(4): p. 435, 2007.
- 17- Chang, S. J., Tang, J., Liu, X., and Yan, W., "Study on Catalysis Effect of HTPB on the Curing Reaction of HTPB Binder System." *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 137, No. 1, P. 012057. Iop Publishing, 2016.
- 18- Jawalkar, S. N., Ramesh, K., Radhakrishnan, K. K., & Bhattacharya, B. Studies on the Effect of Plasticiser and Addition of Toluene Diisocyanate at Different Temperatures in Composite Propellant Formulations. *Journal of Hazardous Materials*. 164(2): p. 549-554, 2009.
- 19- Sekkar, V. and T.S.K. Raunija, Issues Related with Pot Life Extension for Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Solid Propellant Binder System. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 40(2): P. 267-274, 2015.
- 20- Mahanta, A.K. M. Goyal, and D.D. Pathak, Rheokinetic Analysis of Hydroxy Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Slurry. *Journal of Chemistry*. 7(1): P. 171-179, 2010.
- 21- Ducruet, N., Delmotte, L., Schrodj, G., Stankiewicz, F., Desgardin, N., Vallat, M. F., & Haidar, B. Evaluation of Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone Diisocyanate Gel Formation during Crosslinking Process. *Journal of Applied Polymer Science*. 128(1): P. 436-443, 2013.
- 22- Lee, S. Choi, J. H., Hong, I. K., and Lee, J. W., Curing Behavior of Polyurethane as a Binder for Polymer-Bonded Explosives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21: P. 980-9, 2015.

- 23- Maggi, F. Curing Viscosity of HTPB-Based Binder Embedding Micro-and Nano-Aluminum Particles. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 39(5): P. 755-760, 2014.
- 24- Sekkar, V. and T.S.K. Raunija, Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art. *Journal of Propulsion and Power*. 31(1): P. 16-35, 2014.
- 25- Lucio, B. and J.L. De La Fuente, Rheological Cure Characterization of an Advanced Functional Polyurethane. *Thermochimica Acta*. 596: P. 6.13, 2014.
- 26- Dey, A., Khan, M. A. S., Athar, J., Sikder, A. K., & Chattopadhyay, S.. Effect of Microstructure on HTPB Based Polyurethane (HTPB-Pu). *Journal of Materials Science and Engineering B*. 5: P. 3-4, 2015.
- 27- Chai, T., Liu, Y. C., Ma, H., Yu, Y. W., Yuan, J. M., Wang, J. H., & Guo, J. H. Rheokinetic Analysis on the Curing Process of HTPB-Doa-Mdi Binder System. In *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*. Iop Publishing, 2016.
- 28- Toosi, F.S. M. Shahidzadeh, and B. Ramezanzadeh, an Investigation of the Effects of Pre-Polymer Functionality on the Curing Behavior and Mechanical Properties of HTPB-Based Polyurethane. *Journal Of Industrial and Engineering Chemistry*. 24: P. 166-173, 2015.
- ۲۹- محمد تقی نژاد هادی، کبریت چی عباس، مروری کوتاه بر تأثیر مولفه‌های فرایندی بر عمر کاربری کامپوزیت پرائرژای بر پایه پلی‌بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل، مجله بسپارش (پذیرفته شده)، انتشار آنلاین از تاریخ ۱۳ آبان ۱۳۹۶.
- 30- Jain, S. V. Sekkar, and V. Krishnamurthy, Mechanical and Swelling Properties of HTPB-Based Copolyurethane Networks. *Journal of Applied Polymer Science*. 48(9): P. 1515-1523, 1993.
- 31- Sekkar, V., Alex, A. S., Kumar, V., & Bandyopadhyay, G. G.. Theoretical Evaluation of Crosslink Density of Chain Extended Polyurethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Butanediol and Comparison with Experimental Data. *Journal of Energetic Materials*: P. 1-10 ,2017.
- 32- Yamazaki, K. and H. Tokui, the Cross-Linking Reaction of the Poly Butadiene Binder for Composite Propellants. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 38: (12) P. 2174-2178, 1965.
- 33- Hui, M., Yu-Cun, L., Tao, C., Tuo-Ping, H., Jia-Hu, G., Yan-Wu, Y., Jun-Ming, Y., Jian-Hua, W., Ning, Q. and Liang, Z.,. Kinetic Studies on the Cure Reaction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane with Variable Catalysts by Differential Scanning Calorimetry. *E-Polymers*. 17(1): P. 89-94 ,2017.
- 34- Singh, Manohar, B. K. Kanungo, and T. K. Bansal. "Kinetic Studies on Curing of Hydroxy-Terminated Polybutadiene Prepolymer-Based Polyurethane Networks *Journal of Applied Polymer Science* 85.4: 842-846 2002.
- 35- Perrault, Guy, Roger Lavertu, and Jean-Francois Drolet. "High-Energy Explosive or Propellant Composition. U.S. Patent No. 4,289,551. 15 Sep. 1981.