Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 5, No.1
page 43-55 ,spring 2021

Investigating the Effect of DBTDL Catalyst on Curing Kinetic of Polyurethane using Differential Scanning Calorimetry: HTPB/TDI vs. HTPB/IPDI

Aref Shamekhi, Abbas Kebritchi*, Yasin Keikha

Imam Hossein University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Group, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: The aim of this research was the investigation on kinetic of curing reaction of polyurethane binder based on hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB). This reaction is of particular interest in advanced polyurethane composite materials.

Research approach: HTPB diol was dynamically cured using differential scanning calorimetery (DSC) at different heating rates (5, 10, 20 and 40° C/min) with curing agents of Toluene Diisocyanate (TDI) and Isophorone Diisocyanate (IPDI) in presence and absence of Dibutyltin Dilaurate (DBTDL) catalyst. Kinetic parameters were calculated using Kissinger, Ozawa and isoconversion models. Urethane formation and viscosity build-up during cure reaction was studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and rotational visocmetery (RV) methods.

Main results: Results showed that activation energy, enthalpy, progress and the rate of reaction were influenced by type of curing agent and the presence of catalyst. Kinetic models showed activation energy was reduced about 1 kJ/mol at each 0.05 unit increase in the degree of cure. The activation energy of HTPB-TDI-DBTDL binder system versus degree of cure was reduced slower in comparison to HTPB-IPDI-DBTDL binder system. Decrease in activation energy at degrees of cure higher than 90% was intensified as probable diffusion of low molecular weight molecules into polymer chains. Enthalpy of reaction in HTPB-TDI-DBTDL binder system at heating rates of higher than 10° C/min was independent of heating rate, whereas in HTPB-IPDI-DBTDL binder system the enthalpy of reaction is highly dependent on heating rate. Chemorheological results showed that rate of curing reaction for binder systems are in the order of HTPB-TDI-DBTDL>HTPB-IPDI-DBTDL>HTPB-TDI.

key words

HTPB

DSC

Curing kinetic

Curing agent

Activation energy

*To whom correspondence should be addressed:

پژوهش‌های کاربردی
مهندسی شیمی-پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱
بهار ۱۴۰۰ ، صفحه ۵۵-۴۳

بررسی اثر کاتالیزور DBTDL بر سینتیک پخت پلی‌یورتان توسط گرماسنجی پویشی تفاضلی: HTPB/TDI در مقایسه با HTPB/IPDI

عارف شامخی، دکتر عباس کبریتچی، دکتر یاسین کیخا

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

چکیـــده

موضـــوع تحقیـــق: هـدف از ایـن پژوهـش بررسـی سـینتیک پخـت حامـل پلی‌یورتانـی برپایـه پلی‌بوتادیـن خاتمه‌یافتـه بـا هیدروکسـیل (HTPB) اسـت. ایـن واکنـش در کامپوزیت‌هـای پلی‌یورتانـی پیشـرفته بسـیار حائـز اهمیـت اسـت.
روش تحقیـــق: دی‌اُل HTPB بـا دو نـوع عامـل پخـت دی‌ایزوسـیاناتی تولوئـن دی‌ایزوسـیانات (TDI) و ایزوفـورون دی‌ایزوسـیانات (IPDI) در حضـور و غیـاب کاتالیـزور دی‌بوتیـل تیـن دی‌لـورات (DBTDL)، توسـط روش گرماسـنجی پویشـی تفاضلـی (DSC) در چنـد نـرخ مختلـف حرارتـی (۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ °C/min)، تحـت پخـت دینامیکـی قـرار گرفـت. پارامترهـای سـینتیکی توسـط مدل‌هـای کسـینجر، اوزاوا و تبدیـل یکسـان محاسـبه شـد. تشـکیل گروه‌هـای عاملـی پلی‌یورتـان و افزایـش گرانـروی در حیـن پخـت، توسـط روش طیف‌سـنجی فروسـرخ-تبدیل فوریـه (FT-IR) و گرانروی‌سـنج چرخشـی (RV) بررسـی شـد.
نتایـــج اصلـــی: نتایـج نشـان داد نـوع عامـل پخـت و حضـور کاتالیـزور، انـرژی فعال‌سـازی، آنتالپـی واکنـش، تکمیـل واکنـش و سـرعت پخـت را تحـت تأثیـر قـرار می‌دهـد. مدل‌هـای سـینتیکی مختلـف نشـان دادنـد، انـرژی فعال‌سـازی بـه عنـوان تابعـی از درصـد تبدیـل واکنـش بـه طـور متوسـط بـه ازای هـر ۰/۰۵ واحـد افزایـش در درصـد تبدیـل، حـدود ۱ kJ/mol کاهـش می‌یابـد. انـرژی فعال‌سـازی سـامانه حامـل HTPB-TDI-DBTDL بـا شـیب کم‌تـری نسـبت بـه سـامانه حامـل HTPB-IPDI-DBTDL برحسـب درصـد تبدیـل کاهـش می‌یابـد. کاهـش انـرژی فعال‌سـازی در درصـد تبدیل‌هـای بیش‌تـر از ۹۰٪ احتمـالاً بـه علـت نفـوذ کوچـک مولکول‌هـا بـه پلیمرهـا، شـیب بیش‌تـری پیـدا می‌کنـد. آنتالپـی واکنـش پخـت سـامانه حامـل HTPB-TDI-DBTDL در سـرعت بالاتـر از ۱۰ °C/min تقریبـاً مسـتقل از سـرعت حرارت‌دهـی اسـت، درحالی‌کـه آنتالپـی واکنـش پخـت سـامانه حامـل HTPB-IPDI-DBTDL بـه سـرعت حرارت‌دهـی بـه میـزان قابـل ملاحظـه‌ای وابسـته اسـت. نتایـج شـیمی-رئولوژی نشـان داد سـرعت واکنش‌پذیـری سـامانه حامـل به‌ترتیـب HTPB-TDI-DBTDL>HTPB-IPDI-DBTDL>HTPB-TDI اسـت.

کلمـات کلیـدی

HTPB
DSC
سینتیک پخت
عامل پخت
انرژی فعال‌سازی

*مسئول مکاتبات:

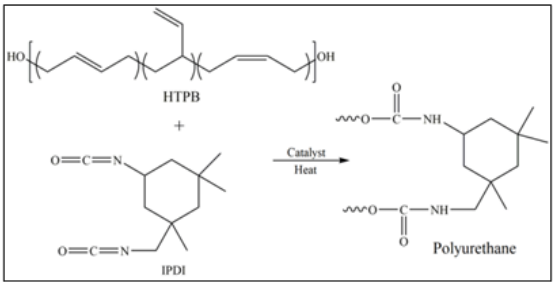
۱ مقدمه

پلی‌یورتان‌ها به طور گسترده در صنایع چسب، پوشش، رنگ، فوم و همچنین در کامپوزیت‌ها به‌کار می‌روند. پلی‌یورتان مورد استفاده در کامپوزیت‌های پرانرژی می‌تواند از پیش‌پلیمری مانند پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) تشکیل شود. سامانه حامل تشکیل دهنده پلی‌یورتان که شامل پیش‌پلیمر و عامل پخت است، نقش مهمی در پایداری سامانه و یکپارچگی ساختار کامپوزیت پرانرژی ایفا می‌کند. سامانه حامل مورد استفاده در کامپوزیت پرانرژی باید دارای خواصی از قبیل چسبندگی بالا، بارپذیری جامد بالا و کارایی مکانیکی مناسب باشد[۱-۴]. به همین دلیل استفاده از HTPB به عنوان پیش‌پلیمر و عامل پخت دی‌ایزوسیاناتی به‌منظور تهیه پلی‌یورتان رایج است. این خواص اساساً وابسته به چگالی اتصالات عرضی است، که توسط گروه‌های دی‌اُل و تری‌اُل یا نسبت NCO/OH در زمینه پلی‌یورتان کنترل می‌شود [۵-۷]. پیش‌پلیمر HTPB دارای گروه‌های هیدروکسیلی است، که توسط دی‌ایزوسیانات پخت می‌شوند. این گروه‌های هیدروکسیلی در هر دو طرف زنجیره HTPB تحت واکنش با ایزوسیانات برای تشکیل الاستومر پلی‌یورتانی قرار دارند که نقش کلیدی را در خواص نهایی محصول ایفا می‌کنند. به همین دلیل، بررسی سینتیک واکنش تشکیل پلی‌یورتان اهمیت ویژه‌ای در تعیین خواص کامپوزیت حاصل دارد [۶, ۸-۱۰]. واکنشی که بین پیش‌پلیمر HTPB و عامل پخت دی‌ایزوسیاناتی IPDI برای تشکیل شبکه‌های یورتانی روی می‌دهد، در شکل ۱ نشان داده شده است. واکنش تشکیل شبکه‌های یورتانی حاصل از عامل پخت TDI سریع‌تر از IPDI است. از آن جا که استفاده از TDI منجر به کاهش عمرکاربری می‌شود، در فرایندهایی که نیاز به زمان بیش‌تری است، عامل پخت IPDI به‌کار برده می‌شود [۱۱].

در سال‌های اخیر مقالات متعددی، در خصوص سینتیک تشکیل پلی‌یورتان (PU) با رصد گرانروی، نتایج FT-IR و DSC گزارش شده است. در آزمون‌های FT-IR با بررسی گروه‌های ایزوسیاناتی در سامانه حامل، واکنش پخت پلی‌یورتان مورد مطالعه قرار می‌گیرد و با استفاده از این روش پارامترهای سینتیکی محاسبه می‌شود [۶, ۱۲-۱۵].

علاوه بر روش FT-IR می‌توان از روش تحلیل حرارتی مانند DSC، که به طور رایج برای بررسی واکنش‌های پخت در پلیمرها به‌کار می‌رود، استفاده کرد. واکنش تشکیل پلی‌یورتان فرایندی گرماده پیوسته است، که در روش DSC با توجه به توانایی اندازه‌گیری حرارت آزاد شده در طول واکنش، برای مطالعه سینتیک واکنش پخت سامانه حامل HTPB به‌کار گرفته می‌شود. در این روش، داده‌های حاصل از دستگاه DSC، در حین تشکیل پلی‌یورتان، برای محاسبه پارامترهای سینتیکی با روش غیرهم‌دما مورد استفاده قرار می‌گیرند. دستگاه DSC، داده‌هایی مانند دمای شروع واکنش، دمای حداکثر میزان واکنش (دمای قله) و حرارت آزاد شده در طول واکنش را گزارش می‌کند [۱, ۸, ۹, ۱۱, ۱۶, ۱۷]. به منظور محاسبه پارامترهای سینتیکی و تحلیل داده‌های حاصل از DSC مدل‌های مختلفی استفاده می‌شوند که شاید معمول‌ترین آن‌ها کسینجر، اوزاوا و تبدیل یکسان باشد [۱۶, ۱۸-۲۰].

در این پژوهش، سینتیک واکنش پخت سامانه حامل HTPB-TDI بدون حضور کاتالیزور و HTPB-TDI و HTPB-IPDI در حضور کاتالیزور DBTDL با استفاده از روش DSC مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین برای اطمینان از تکمیل واکنش پخت در شرایط متفاوت از روش FT-IR و بررسی تغییرات گرانروی سامانه حامل، در دمای ۶۰ °C از گرانروی‌سنج استفاده شده است. با استفاده از داده‌های دینامیکی DSC، سینتیک تشکیل یورتان حاصل از سامانه حامل بررسی و پارامترهای سینتیکی از مدل‌های کسینجر، اوزاوا و تبدیل یکسان محاسبه شده است.



شکل ۱ طرح‌واره واکنش HTPB و IPDI [۸]

Fig. 1 Schematic of the HTPB and IPDI reaction [8]

۲ تجربی

۲-۱ مواد

پیش‌پلیمر HTPB مورد استفاده، گرید R-۴۵M بوده است. خواص مهم آن عبارتند از: مقدار هیدروکسیل = ۳۸/۲ میلی‌گرم KOH/g، وزن مولکولی M_n=۳۰۹۰ g/mol،

گرانروی cP =۵۳۰۰ (در ۴۰ °C). عامل پخت‌های TDI و IPDI با وزن مولکولی به‌ترتیب ۱۷۴/۲ و ۲۲۲/۳ g/mol و همچنین چگالی ۱/۲۱ و ۱/۰۶ g/cm^3 استفاده شده‌اند. کاتالیزور DBTDL نیز با وزن مولکولی ۶۳۱/۵ g/mol استفاده شده است.

۲-۲ تجهیزات

گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) با استفاده از دستگاه DSC متلر تولدو (Mettler Toledo) ساخت کشور سوئیس، برای بررسی رفتار پخت مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها با وزن حدودی ۰/۸ میلی‌گرم در نرخ‌های مختلف حرارتی (۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ °C/min) تحت جریان گاز نیتروژن از ۵۰- تا ۳۵۰ °C حرارت داده شدند. همچنین طیف FT-IR توسط طیف سنج EQUINOX ۵۵ ساخت بروکر آلمان، ثبت شد. دستگاه گرانروی‌سنج چرخشی مدل RV-DV II شرکت Brookfield در حضور کاتالیزور و بدون کاتالیزور در دمای ۶۰ °C اندازه‌گیری شد.

۳ نتایج و بحث

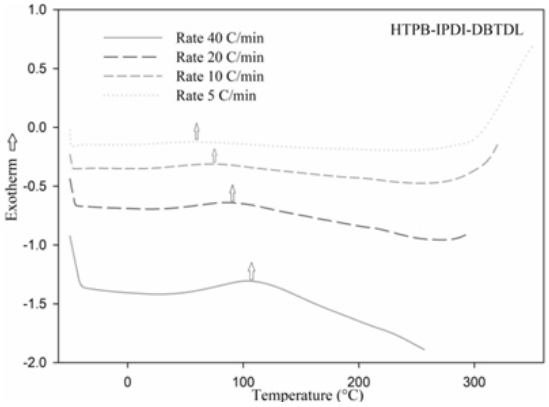
۳-۱ پخت DSC (DSC cure)

پخت سامانه حامل HTPB-TDI بدون کاتالیزور و سامانه‌های حامل HTPB-IPDI، HTPB-TDI در حضور کاتالیزور DBTDL توسط DSC مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۱ دمای شروع واکنش، قله و اتمام واکنش و همچنین آنتالپی را برای واکنش کاتالیزوری و غیرکاتالیزوری در نرخ‌های حرارتی (۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ °C/min) گزارش می‌کند. دماهای واکنش پخت می‌توانند به عنوان معرف واکنش‌پذیری سامانه حامل در نظر گرفته شوند. بر مبنای دماهای واکنش، واکنش‌پذیری به‌ترتیب HTPB-TDI-DBTDL>HTPB-IPDI-DBTDL>HTPB-TDI است و بیانگر آن است که ایزوسیانات‌های آروماتیکی به دلیل اثر الکترون‌کشندگی بیش‌تر حلقه‌های بنزنی دارای واکنش‌پذیری بالاتری نسبت به گروه‌های

جدول ۱ دماهای واکنش و آنتالپی واکنش پخت در سامانه‌های حامل مختلف

Table 1 Reaction temperatures and enthalpy of curing reaction in different binder systems

Pre-Polymer	Curing agent	Catalyst	Heating rate (°C /min)	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	T_{endset} (°C)	ΔH(J/g)
HTPB	TDI	-	5	33.81	76.06	113.06	12.08
			10	44.33	86.56	115.95	8.59
			40	52.03	92.31	124.13	1.63
	TDI	DBTDL	5	-8.99	58.63	104.58	27.82
			10	-1.35	64.87	134.18	25.19
			20	53.34	114.45	198.15	24.21
			40	58.28	146.27	228.21	23.95
	IPDI	DBTDL	5	16.42	62.47	136.92	39.94
			10	20.77	78.25	146.30	34.97
			20	31.00	94.80	183.17	32.81
			40	42.75	107.61	172.25	21.28



شکل ۲ نمودار DSC برای سامانه حامل HTPB-IPDI با کاتالیزور DBTDL در نرخ‌های مختلف حرارت‌دهی

Fig. 2 DSC diagram for HTPB-IPDI binder system with DBTDL catalyst at different heat rates

آلیفاتیکی هستند [۹].
شکل ۲ نمودارهای دینامیکی DSC را برای سامانه حامل HTPB-IPDI در چهار نرخ حرارتی (۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ °C/min)، قله‌های گرماده تشکیل شده و واکنش‌های تشکیل پلی‌یورتان را نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش نرخ حرارتی، دمای قله T_p به سمت دمای بالاتر منتقل می‌شود. این پدیده را می‌توان به خاصیت عایق بودن پلیمرها، نسبت به انتقال حرارت مرتبط دانست [۱۶, ۱۷].
برای اطمینان از تکمیل واکنش، روش طیف‌سنجی FT-IR، قبل و بعد از قرار گرفتن مخلوط سامانه حامل در دستگاه DSC مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل ۳ طیف‌های سامانه حامل HTPB-TDI را در حالت‌های مختلف نشان می‌دهد. زمانی که عامل پخت به پیش‌پلیمر اضافه می‌شود، قله‌های جدید گروه‌های ایزوسیاناتی و پلی‌یورتانی به‌ترتیب در ۲۲۶۸ cm^{-1} و ۱۵۳۰ cm^{-1} ظاهر می‌شوند. همچنین، در غیاب کاتالیزور، پخت کامل نشده و قله ایزوسیانات قابل ملاحظه است. عدم تکمیل واکنش پخت در این شرایط قابل انتظار است، زیرا واکنش پخت HTPB به عنوان فرایندی با سرعت اندک و آهسته شناخته می‌شود. به همین دلیل در سامانه حامل از کاتالیزور استفاده می‌شود. در حالت کاتالیزوری قله ایزوسیانات به شدت کاهش یافته که نشان‌دهنده تکمیل واکنش پخت است [۹, ۱۵].

۳-۲ بررسی سینتیک پخت

مدل‌های سینتیکی رابطه میزان حساسیت واکنش به دما و درجه پیشرفت واکنش را نشان می‌دهند. برای بررسی سازوکار ایجاد پیوند عرضی الاستومرها و پیش‌پلیمرهای گرماسخت، دو روش وجود دارد. روش پدیده‌شناسی و مکانیکی. در روش پدیده‌شناسی، واکنش از نظر ماکروسکوپی بررسی و کل فرایند در نظر گرفته می‌شود. در روش مکانیکی، فرایند ایجاد پیوند عرضی از لحاظ میکروسکوپی مشاهده و واکنش به عنوان مجموعه‌ای از مراحل جداگانه مطالعه می‌شود [۲۱]. مدل‌های پدیده‌شناسی نیمه‌تجربی هستند و توضیح روشنی از فرایند پخت ارائه نمی‌دهند. این مدل‌ها برای محاسبه، ساده‌تر هستند و می‌توان از آن‌ها برای توضیح روند ایجاد پیوند عرضی سامانه‌های مختلف پیش‌پلیمری استفاده کرد. این مدل‌ها براساس میزان پیشرفت واکنش به عنوان تابعی از میزان واکنش پیش‌پلیمر و ثابت سرعت به عنوان تابعی از دما هستند، که در شرایط پخت هم‌دما، تانر (Tanner) و مک کالوم(Mac Callum) معادله سرعت واکنش پخت زیر را پیشنهاد کرده‌اند [۱۷, ۲۱, ۲۲].

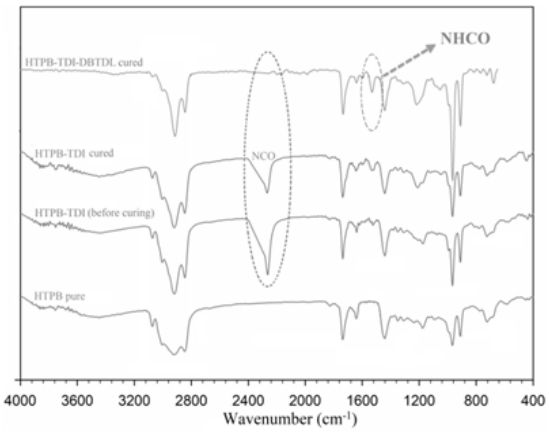
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \qquad (۱)$$

در معادله ۱، α درجه تبدیل واکنش پخت، f(α) تابعی از مقدار پیش‌پلیمر واکنش داده، k ثابت سرعت و تابعی از دما است. ثابت سرعت نیز با معادله آرنیوس محاسبه می‌شود. با توجه به این که واکنش پخت پیش‌پلیمر واکنشی گرمازاست، بنابراین مقدار درجه تبدیل واکنش پخت (α) همان‌طور که در معادله ۲ آمده است، از تقسیم مجموع حرارت آزاد شده تا دمای مورد نظر (Q)، بر کل حرارت آزاد شده در واکنش تشکیل پلی‌یورتان (Q_T) به‌دست می‌آید. نمودار تغییرات α برحسب دما در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۶, ۲۱, ۲۲].

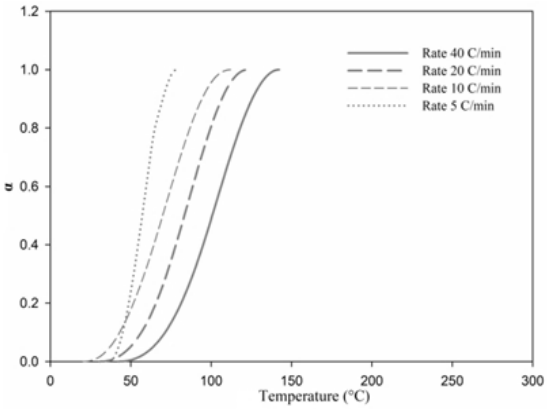
$$\alpha = \frac{Q}{Q_T} \qquad (۲)$$

۳-۲-۱ مدل آرنیوس

مدل آرنیوس برای توصیف سینتیک فرایندی فعال استفاده می‌شود. این مدل فرض می‌کند که برای



شکل ۳ طیف FT-IR از HTPB و یورتان تشکیل شده در حضور و غیاب کاتالیزور برای سامانه حامل HTPB-TDI
Fig. 3 FT-IR spectrum of HTPB and urethane formed in the presence and absence of catalysts for the HTPB-TDI binder system



شکل 4 منحنی α برای سامانه حامل HTPB-IPDI با کاتالیزور DBTDL در نرخ‌های حرارتی متفاوت
Fig. 4 α curve for HTPB-IPDI binder system with DBTDL catalysts at different thermal rates

پیشرفت واکنش، مانع انرژی وجود دارد. برای پیشرفت واکنش و غلبه بر این مانع، نیاز به تأمین انرژی فعال‌سازی است. ثابت سرعت را می‌توان با استفاده از مدل آرنیوس به صورت معادله ۳ تعریف کرد

$$k(T) = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (۳)$$

که A ضریب پیش‌نمایی بوده، بیانگر تعداد برخورد موثر دارای جهت صحیح و منجر به تولید محصول شده است. E_a انرژی فعال‌سازی، T دمای فرایند بر مبنای کلوین و R ثابت جهانی گازها است [۱۸, ۲۱].

۳-۲-۲ مدل کسینجر

همانطور که در بخش قبل گفته شد، مدل‌های پدیده‌شناسی نیمه‌تجربی هستند و توضیح روشنی از فرایند پخت ارائه نمی‌دهند. همچنین واکنش از نظر ماکروسکوپی بررسی و کل فرایند در نظر گرفته می‌شود. به همین دلیل در بین روش‌های محاسبه پارامترهای سینتیکی، مدل کسینجر که به دانش دقیقی از سازوکار واکنش نیاز ندارد، برای محاسبه پارامترهای سینتیکی به‌کار می‌رود. (معادله ۴) از عبارت مرتبه n ام برای مدل‌سازی سینتیک واکنش، استفاده می‌کند [۱۶ و ۲۱].

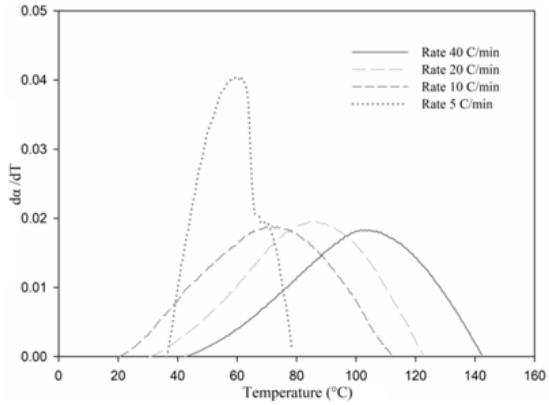
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (۴)$$

که k ثابت سرعت واکنش (توسط معادله آرنیوس محاسبه می‌شود)، α درجه پیشرفت واکنش و n نیز مرتبه واکنش است. در واکنش‌های فعال‌شده با حرارت، با تغییر نرخ حرارتی و افزایش آن، دمای قله نیز به دمای بالاتر انتقال می‌یابد. اگر درجه حرارت در حین واکنش افزایش یابد، میزان واکنش dα/dt، به حداکثر مقدار افزایش می‌یابد و با مصرف واکنش-دهنده به صفر باز می‌گردد (شکل ۵) [۱۸ و ۲۱].

حداکثر مقدار واکنش در زمان یا (دمایی) است، که مشتق dα/dt صفر باشد (شکل ۵). اگر دما با سرعت ثابت β افزایش یابد، حداکثر مقدار واکنش در دمای پیک با مساوی قرار دادن عبارت زیر با صفر به‌دست می‌آید:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \frac{d\alpha}{dt}\left[\frac{E\beta}{RT^2} - An(1-\alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \quad (۵)$$

معادله ۵ از انتگرال‌گیری معادله ۴ و با استفاده از معادله آرنیوس که در معادله ۳ ارائه شده، به‌دست می‌آید.



شکل ۵ منحنی dα /dT برای سامانه حامل HTPB-IPDI با کاتالیزور DBTDL در نرخ‌های حرارتی متفاوت
Fig. 5 dα/dT Curve for HTPB-IPDI binder system with DBTDL catalyst at different thermal rates

حداکثر واکنش در دمای قله T_{peak} اتفاق می‌افتد. چنانچه معادله ۵ در دمای قله مساوی با صفر قرار داده شود، معادله ۶ به‌دست می‌آید:

$$\frac{E\beta}{RT^2} = An(1-\alpha)_{peak}^{n-1}\exp\left(-\frac{E}{RT_{peak}}\right) \quad (۶)$$

چنانچه از دو طرف این معادله لگاریتم گرفته شود، معادله ۷ که برای محاسبه انرژی فعال‌سازی و ضریب پیش‌نمایی به‌کار می‌رود، به‌دست می‌آید.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{A_0R}{E_a} + \ln\left[n(1-\alpha_p)^{n-1}\right] - \frac{E_a}{RT_p} \quad (۷)$$

در معادله ۷ که معادله کسینجر است، T_p و α_p به‌ترتیب دما (درجه حرارتی که در آن حداکثر حرارت آزاد شده است) و درجه پخت در قله هستند. کسینجر با فرض این‌که $n(1-\alpha_p)^{n-1}$ مستقل از نرخ حرارتی است، آن را تقریباً برابر با یک می‌داند. β نرخ حرارت، E_a انرژی فعال‌سازی، A ضریب پیش‌نمایی، R ثابت گازها ۸/۳۱۴ $J.mol^{-1}.K^{-1}$ و T دما (بر حسب کلوین) است.

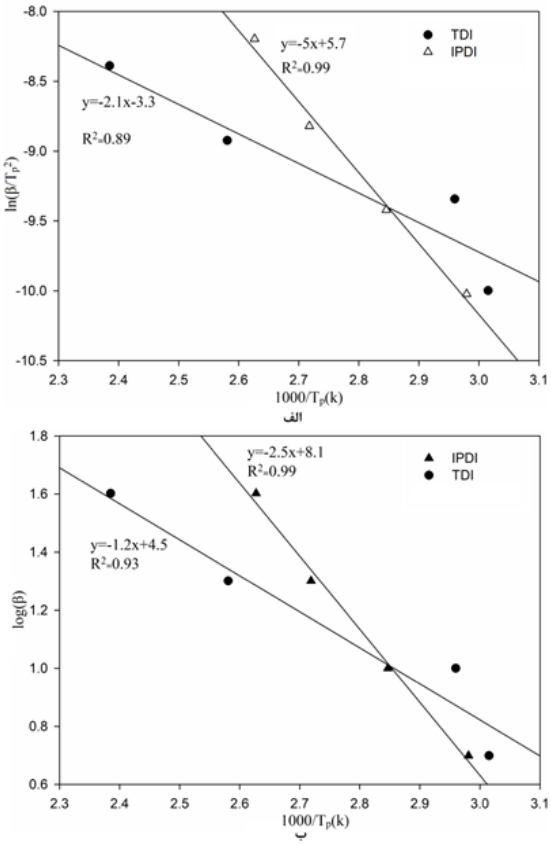
۳-۳-۳ مدل اوزاوا

مشابه مدل کسینجر، مدل اوزاوا نیز نیازی به تعیین سازوکار واکنش ندارند. معادله این روش، در معادله ۸ آمده است [۱۶]:

$$\log\beta = const - 0/4567\frac{E_a}{RT_p} \quad (۸)$$

که β نرخ حرارت، Ea انرژی فعال‌سازی، R ثابت گازها ۸/۳۱۴ $J.mol^{-1}.K^{-1}$ و T_p درجه حرارتی که در آن حداکثر حرارت آزاد شده است.

برای محاسبه انرژی فعال‌سازی و ضریب پیش‌نمایی واکنش بین پیش‌پلیمر و عامل پخت با استفاده از روش DSC در نرخ‌های مختلف حرارتی، نمودارهای اوزاوا و کسینجر به‌کار گرفته می‌شوند. با استفاده از نمودار کسینجر که در شکل ۶-الف آمده است، مقدار انرژی فعال‌سازی از شیب نمودار $\ln(\beta/T_p^2)$ بر حسب ۱۰۰۰/T_p به‌دست می‌آید. همچنین مقدار انرژی فعال‌سازی از شیب نمودار $\log(\beta)$ بر حسب (k) ۱۰۰۰/T_p که با استفاده از روش اوزاوا در شکل ۶-ب آمده است، محاسبه می‌شود. انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده از روش اوزاوا مقداری بیش‌تر از انرژی حاصل از روش کسینجر است. همچنین مقدار $\ln A_0$ نیز با استفاده از عرض از مبدأ نمودار به‌دست می‌آید [۱۶]. انرژی فعال‌سازی و $\ln A_0$ به‌دست آمده، در جدول ۲ گزارش شده است.



شکل ۶ نمودار کسینجر الف) اوزاوا ب) واکنش سامانه حامل HTPB-IPDI

Fig. 6 Kissinger diagram a) Ozawa b) reaction of HTPB-IPDI binder system

جدول ۲ مقادیر انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده از روش اوزاوا و کسینجر
Table 2 Activation energy values obtained by Ozawa and Kissinger method

Sample ingredients	Catalyst	$\ln A_0$ (s^{-1})	Activation energy E_a (kJ/mol)	
		Kissinger	Kissinger	Ozawa
HTPB-TDI	-	18.3	56	66
HTPB-TDI	DBTDL	14.1	17.6	22.5
HTPB-IPDI	DBTDL	14.3	42.2	46

۳-۳-۴ روش تبدیل یکسان

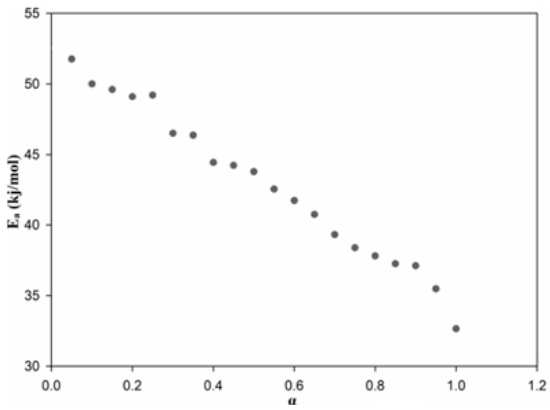
همچنین روش تبدیل یکسان نیز برای محاسبه انرژی فعال‌سازی متوسط و بررسی تغییرات آن در طول واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجایی که در معادله کسینجر (معادله ۷) α در نظر گرفته نمی‌شود، (مقدار عبارت $n(1-\alpha_p)^{n-1}$ یک است)، خطای اندکی در اندازه‌گیری انرژی فعال‌سازی به‌وجود می‌آید. در حالی که در این روش مقدار انرژی فعال‌سازی در هر درجه تبدیلی قابلیت محاسبه را دارد. به همین منظور روش تبدیل یکسان روش مفیدی برای بررسی پیشرفت واکنش در نرخ‌های مختلف حرارتی است. با استفاده از معادله ۹، انرژی فعال‌سازی در مقادیر مختلف درجه تبدیل واکنش پخت به‌دست می‌آید [۱۹]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{2}}\right) = \text{Constant} - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \qquad (۹)$$

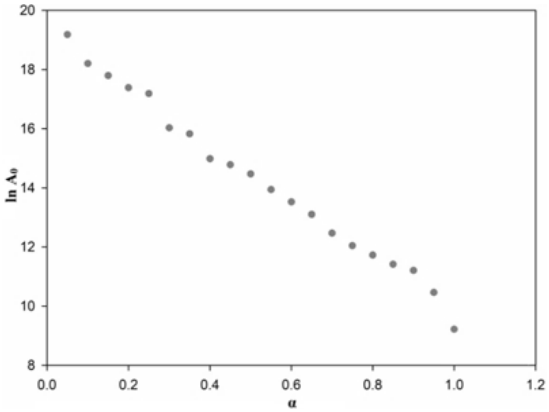
که β_i مقدار نرخ حرارتی و α مقدار درجه تبدیل واکنش پخت است. مقدار درجه تبدیل واکنش پخت (α) از تقسیم مجموع حرارت آزاد شده تا دمای مورد نظر بر کل حرارت آزاد شده در واکنش تشکیل پلی‌یورتان به‌دست می‌آید. نمودار تغییرات α برحسب دما در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۶].

در α و نرخ حرارتی مشخص (i)، دمای $T_{\alpha i}$ با استفاده از نمودار درجه تبدیل بر حسب دما (شکل ۴) به‌دست می‌آید. در این روش با استفاده از شیب خط (E_α/R) به‌دست آمده از رسم $\ln(\beta_i/T_{\alpha i}^{2})$ بر حسب $1/T_\alpha$ که در چهار نرخ حرارتی (چهار نقطه) است، مقدار انرژی فعال‌سازی محاسبه می‌شود. همان‌طور که از شکل ۷ مشخص است، انرژی فعال‌سازی به عنوان تابعی از درصد تبدیل واکنش به طور متوسط به ازای هر ۰/۰۵ افزایش در درجه پخت (درصد تبدیل) ۱ kJ/mol کاهش می‌یابد. میانگین انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده از روش تبدیل یکسان ۴۲/۸ kJ/mol است، که بسیار نزدیک به مقدار به‌دست آمده از معادله کسینجر ۴۲/۲ kJ/mol است. روند انرژی فعال‌سازی با پیشرفت درجه تبدیل واکنش پخت نشان می‌دهد، همچنان که واکنش پیشرفت می‌کند، انرژی فعال‌سازی به آرامی کاهش می‌یابد. این روند واکنش همچنین با مشاهدات اسبرازولی و همکارانش در مورد واکنش اپوکسی مطابقت دارد. کاهش انرژی فعال‌سازی در درصد تبدیل‌های بالاتر بیش‌تر واضح است، زیرا در مراحل انتهایی واکنش آنچه تعیین‌کننده سرعت پیشرفت واکنش است، نفوذ کوچک مولکول‌ها به پلیمرها است [۱۹ و ۲۰].

همانطور که شکل ۸ نشان می‌دهد، $\ln A_0$ با افزایش درجه تبدیل واکنش پخت کاهش می‌یابد. کاهش $\ln A_0$ ممکن است، به دلیل کاهش تعداد مواضع واکنش‌پذیر با افزایش درصد تبدیل واکنش باشد. مقدار $\ln A_0$ بدست آمده از روش تبدیل یکسان بسیار نزدیک به مقدار محاسبه شده از روش کسینجر است. میانگین مقدار به‌دست آمده ۱۴/۲۴ است، که با عدد به‌دست آمده از روش کسینجر اختلاف بسیارکمی دارد [۱۹]. مقدار



شکل ۷ وابستگی انرژی فعال‌سازی به مقدار تبدیل برای سامانه حامل HTPB-IPDI با کاتالیزور
Fig. 7 Dependence of activation energy on conversion value for HTPB-IPDI binder system with catalyst



شکل ۸ وابستگی lnA۰ به مقدار تبدیل برای سامانه حامل HTPB-IPDI با کاتالیزور DBTDL
Fig. 8 Dependence of $\ln A_0$ on conversion value for HTPB-IPDI binder system with DBTDL catalyst

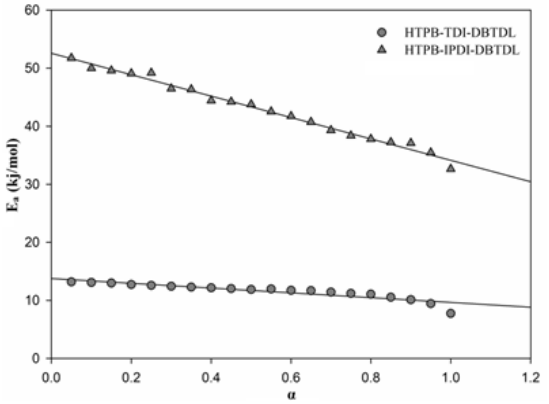
جدول ۳ مقادیر ثابت سرعت محاسبه شده از روش‌های مختلف در دمای ۶۰ °C
Table 3 Rate constant values calculated by different methods in 60 °C

Binder system	Catalyst	Constant rate	
		isoconversion	Kissinger
HTPB-TDI		-	0.145
HTPB-TDI	DBTDL	0.144	0.113
HTPB-IPDI	DBTDL	0.285	0.367

ثابت سرعت با استفاده از داده‌های جدول ۲ و معادله ۳، معادله آرنیوس محاسبه می‌شود. این مقادیر در جدول ۳ ارائه شده است.

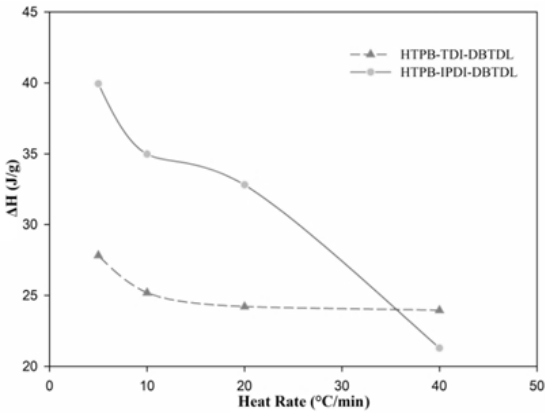
۳-۳ اثر نوع عامل پخت بر پارامترهای سینتیکی سامانه حامل

هر دو حامل‌ها از پیش‌پلیمر HTPB با وزن مولکولی ۳۰۹۰ gr/mol و ساختار یکسان تهیه شده‌اند. اختلاف این دو سامانه حامل در نوع عامل پخت به‌کار رفته در آن‌ها است. عامل پخت‌های به‌کار رفته در سامانه حامل‌ها TDI و IPDI هستند، که به‌ترتیب ساختار آروماتیکی و آلیفاتیکی دارند. عامل پخت TDI از آنجا که دارای ساختار آروماتیکی است، دارای خاصیت الکترون کشندگی بیش‌تری نسبت به IPDI دارد، به همین دلیل واکنش‌پذیری TDI آسان‌تر از IPDI است. همانطور که در شکل ۹ نیز مشاهده می‌شود، انرژی فعال‌سازی حامل حاوی TDI کمتر از IPDI است. همچنین انرژی فعال‌سازی با پیشرفت واکنش در هر دو مورد کاهش می‌یابد، اما در حامل حاوی IPDI با شیب بیش‌تری تغییر می‌کند.



شکل ۹ مقایسه وابستگی انرژی فعال‌سازی به مقدار تبدیل برای سامانه حامل حاصل از IPDI و TDI با کاتالیزور
Fig. 9 Comparison of the activation energy dependence of the conversion value for the binder system derived from IPDI and TDI with the catalyst

با توجه به شکل ۱۰ مقدار آنتالپی واکنش (ΔH)، با افزایش نرخ حرارتی کاهش می‌یابد. تغییر آنتالپی در حامل IPDI با تغییر نرخ حرارتی بسیار محسوس است، در حالی که برای حامل حاوی TDI چنین نیست. این مسئله می‌تواند نشان دهد، که کنترل دمای پخت برای حامل دارای IPDI از اهمیت ویژه‌ای نسبت به حامل دارای TDI برخوردار است. زیرا با تغییر نرخ حرارتی گرمای واکنش در حامل TDI تغییر چندانی نکرده است، در حالی که برای حامل IPDI با تغییر نرخ حرارت گرمای واکنش تغییر زیادی می‌کند. حامل حاوی TDI می‌تواند به‌دلیل فعالیت بیش‌تر ایزوسیانات NCO آروماتیکی عامل پخت TDI باشد. با توجه به نمودار افزایش گرانروی برای سامانه حامل حاوی TDI بدون کاتالیزور، می‌توان نتیجه گرفت که واکنش پخت بدون کاتالیزور کند و در بعضی موارد مانند سامانه حامل IPDI ناتمام است. از آنجایی که واکنش پخت سامانه حامل IPDI بدون کاتالیزور هیچ پیشرفتی نداشته، افزایشی در گرانروی مشاهده نشد، لذا از آوردن داده‌های آن چشم‌پوشی شده است. بنابراین همان‌طور که در قسمت‌های قبل نیز بیان شد، حضور



شکل ۱۰ مقایسه حرارت آزاد شده برای سامانه حامل با دو عامل پخت TDI و IPDI

Fig. 10 The comparison of released heat for binder system with two different curing agent TDI and IPDI

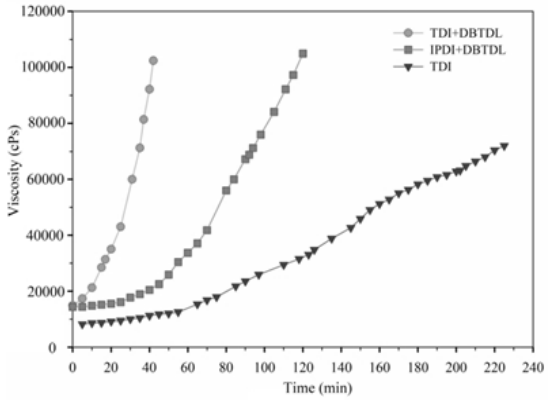
بنابراین کنترل نرخ حرارتی در سامانه حامل حاوی عامل پخت IPDI دارای اهمیت است.

۴-۳ افزایش گرانروی

افزایش گرانروی در سامانه حامل، با دو عامل پخت TDI و IPDI در حضور کاتالیزور و بدون کاتالیزور در دمای C° ۶۰ اندازه‌گیری و در شکل ۱۱ نشان داده شده است. افزایش گرانروی در سامانه حامل حاوی TDI با کاتالیزور، نسبت به سامانه حامل دارای IPDI رشد سریع‌تری دارد، که با نتایج حاصل از DSC برای پخت این سامانه‌های حامل تطابق کامل دارد. رشد سریع گرانروی سامانه کاتالیزور سبب کامل شدن پخت می‌شود [۹, ۲۳].

۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق واکنش پخت پیش‌پلیمر HTPB توسط DSC با دو عامل پخت ایزوسیاناتی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی واکنش پخت نشان داد، برای کامل شدن واکنش باید از کاتالیزور در فرمول‌بندی استفاده شود. کاتالیزور DBTDL دمای واکنش پخت را کاهش می‌دهد و زمان کوتاه واکنش توسط فعالیت کاتالیزوری جبران می‌شود. فعالیت دو ایزوسیانات TDI و IPDI به عنوان عامل پخت پیش‌پلیمر HTPB بر مبنای



شکل ۱۱ افزایش گرانروی در حالت کاتالیزوری و غیرکاتالیزوری برای سامانه‌های حامل با دو عامل پخت TDI و IPDI

Fig. 11 Viscosity build-up in catalysed and uncatalysed for binder systems with two curing agent TDI and IPDI

داده‌های حاصل از DSC مقایسه شدند. این مقایسه نشان داد، سامانه حامل HTPB-TDI نیاز کم‌تری به انرژی فعال‌سازی نسبت به فرمول‌بندی HTPB-IPDI دارد. زیرا آنتالپی واکنش HTPB-IPDI با تغییر نرخ حرارتی، با شیب بیش‌تری نسبت به فرمول‌بندی HTPB-TDI تغییر می‌کند. به همین دلیل، کنترل دمایی برای فرمول‌بندی HTPB-IPDI اهمیت بیش‌تری دارد. نتایج DSC و گرانروی سامانه حامل نشان داد، سرعت واکنش‌پذیری سامانه حامل به‌ترتیب HTPB-TDI-DBTDL>HTPB-IPDI-DBTDL>HTPB-TDI است. همچنین با استفاده از معادله آرنیوس و پارامترهای سینتیکی که از مدل‌ها محاسبه شد، ثابت سرعت واکنش نیز در هر دمایی قابل محاسبه است. به طور مثال، مقدار ثابت سرعت در دمای C° ۶۰ برای سامانه حامل HTPB-TDI با کاتالیزور DBTDL با استفاده از مدل کسینجر ۰/۱۱ و برای سامانه حامل HTPB-IPDI ۰/۳۶ به‌دست آمد.

مراجع

[1] Xiao Y., Jin B., Peng R., Zhang Q., Liu Q., Guo P., and Chu S., Kinetic and Thermodynamic Analysis of the Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Binder System by Using Microcalorimetry, Thermochimica Acta, ,659 2018 ,18-13.

[2] Singh M., Kanungo B., and Bansal T., Kinetic Studies on Curing of Hydroxy-Terminated Polybutadiene Prepolymer-Based Polyurethane Networks, Applied Polymer Science, 2002 ,846-842 ,85.

[3] Sekkar V., Krishnamurthy V., and Jain S., Kinetics of Copolyurethane Network Formation, Applied Polymer Science, 1997 ,1801-1795 ,66.

[4] Lucio B., and Fuente J., Rheokinetic Analysis on the Formation of Metallo-Polyurethanes Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, European Polymer Journal, ,50 2014 ,126-117.

[5] Haska S., Bayramli E., Pekel F., and Ozkar S., Mechanical Properties of HTPB-IPDI-Based Elastomers, Applied Polymer Science, ,64 1997 ,2354-2347.

[6] Guo J., Chia T., Liu Y., Cui J., Ma H., Jing S., Zhong L., Qin S., Wang G., and Ren X., Kinetic Research on the Curing Reaction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane Binder System Via FT-IR Measurements, Coatings, 2018.

[7] Chang S. Tang J. Liu X. and Yan W., Study on Catalysis Effect of TEPB on the Curing Reaction of HTPB Binder System, In IOP Conference Series: Materials Science And Engineering, IOP Publishing, 2016.

[8] Lee S., Choi J., Hong I., and Lee J., Curing Behavior of Polyurethane as a Binder For Polymer-Bonded Explosives, Industrial and Engineering Chemistry, 2015 ,985-980 ,21.

[9] Bina K., Kannan K., and Ninan K., DSC Study on the Effect of Isocyanates and Catalysts on the HTPB Cure Reaction, Thermal Analysis and Calorimetry, 2004 ,760-753 ,78.

[10] Wang R., Li X., Wang X., and Luo Y., Preparation and Characterization of Polybutadiene Curing System by Click Chemistry, Soft Materials, 2019 ,10-1.

[11] Catherine K., Krishnan K., and Ninan K., A DSC Study on Cure Kinetics of HTPB-IPDI Urethane Reaction, Thermal Analysis and Calorimetry, 2000 ,100-93 ,59.

[12] Han J., Yu C., Lin Y., and Hsieh K., Kinetic Study of the Urethane and Urea Reactions of Isophorone Diisocyanate, Applied Polymer Science, 2008 ,3902-3891 ,107.

[13] Burel F., Feldman A., and Bunel C., Hydrogenated Hydroxy-Functionalized Polyisoprene (H-HTPI) and Isocyanurate of Isophorone Diisocyanates (I-IPDI): Reaction Kinetics Study Using FTIR Spectroscopy, Polymer, 2005 ,25-15 ,46.

[14] Kincal D., and Özkar S., Kinetic Study of the Reaction Between Hydroxyl-Terminated Polybutadiene and Isophorone Diisocyanate in Bulk by Quantitative FTIR Spectroscopy, Applied Polymer Science, 1997 ,1983-1979 ,66.

[15] Du W., Tan L., Zhang Y., Yang H., and Chen H., Rheological and Kinetic Investigation Into Isothermal Curing of a Thermoset Polythiourethane System, Polymer-Plastics Technology and Materials, 2019 ,9-1.

[16] Lee S., Choi C., Hong I., and Lee J., Polyurethane Curing Kinetics for Polymer Bonded Explosives: HTPB/IPDI Binder, Korean Journal of Chemical Engineering, -1701 ,32 2015 ,1706.

[17] Moshirnia M., Kokabi M., Moaddel H., Curing Kinetics Study of Epoxy Resin at Nonisothermal Conditions, Iranian Journal of Polymer Science and Technology (Persian), ,17 2004 ,141-135.

[18] 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, 2017 ,94-89 ,17.

[19] El-Thaher N., Mekonnen T., Mussone P., Bressler D., and Choi Ph., Nonisothermal DSC Study of Epoxy Resins Cured with Hydrolyzed Specified Risk Material, Industrial & Engineering Chemistry Research, -8189 ,52 2013 ,8199.

[20] Sbirrazzuoli N., Vyazovkin S., Mititelu A., Sladic C., and Vincent L., A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry, Macromolecular Chemistry and Physics, 2003 ,1821-1815 ,204.

[21] Lopez L., Cosgrove A., Hernandez-Ortiz J., and Osswald T., Modeling the Vulcanization Reaction of Silicone Rubber, Polymer

Engineering & Science, 2007 ,683-675 ,47.
[22] Qorayshi M., Asghari G., Experimental Study of Non-Isothermal Curing Kinetics of SBR Compound by Direct Temperature Determination and RPA Machine, Iranian Journal of Polymer Science and Technology (Persian), 2006 ,23-11 ,20.
[23] Sekkar V., Ambika Devi K., and Ninan K., Rheo-Kinetic Evaluation on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, Applied Polymer Science, 2001 ,1876-1869 ,79.