

Chemorheological Investigation on The Effect of Three Polymerization Retardants on Hydroxyl Terminated Polybutadiene-based Polyurethane-Forming Rate

Ali Eisapour¹, Abbas Kebritchi^{2*}

1,2 Chemical Engineering Group, Technical Department, Imam Hossein comprehensive University, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: The binder system based on of hydroxyl-terminated polybutadiene resin (HTPB), consist of dioctyl sebacate as a plasticizer (DOS), and toluene diisocyanate as the curing agent. Reaction between the HTPB hydroxyl resin group and the curing agent isocyanate group produces a polyurethane mesh to produce a rubber with the desired properties. In this research, the rheological and mechanical properties of the binder system were investigated and Physical properties compared in the presence of three chemicals retarder polymerization Polyurethane, oxalic acid, maleic acid and tetracycline.

Research approach: Oxalic acid, maleic acid and tetracycline alter the properties of the binder system by specific mechanisms. Oxalic acid and maleic acid react with the isocyanate group of the curing agent to produce amides and reduce the viscosity of the binder system. Due to its chemical structure, tetracycline reacts with the curing agent and prevents the development of the main reaction between the HTPB resin and the curing agent TDI and reduces the viscosity. Infrared Fourier transform (FT-IR) test was also used to investigate the functional mechanism of these compounds. In this test, the intensities of the spectra related to each sample were compared with each other and the type of function and mechanism of each of the oxalic and maleic substances and tetracycline were determined.

Main results: The structure of the reaction product between HTPB resin and oxalic acid, maleic acid and tetracycline with curing agent was determined and confirmed by FT-IR spectrum. In-situ FT-IR study showed reduction in isocyanate peak intensity after 60/90 min. Chemorheological investigation showed best performance at 0.05% concentration for all retardants, among them tetracycline, oxalic acid and maleic acid depicted 54%, 48% and 47% reduction in viscosity build-up; respectively. Adding 0.05% of tetracycline to binder system resulted in about 20% decrease in cross link density probably due to better interaction with curing agent which emphasized the best performance of 0.05%-tetracycline as retardant.

key words

Binder system

Viscosity

Retarder

FT-IR

Physical properties

*To whom correspondence should be addressed:
Email: a.kebritchi@ippi.ac.ir

بررسی و مقایسه شیمی رئولوژیکی اثر سه نوع تأخیرانداز پلیمری شدن بر سرعت تشکیل پلی‌یورتان بر پایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل

علی عیسی‌پور^۱، عباس کبریت‌چی^{۲*}

۱،۲ تهران، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده

موضوع تحقیق: سامانه پیونده برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با گروه هیدروکسیل (HTPB)، شامل دی‌اکتیل سیاسات به‌عنوان نرم‌کننده (DOS) و تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) به‌عنوان عامل پخت است. واکنش بین گروه هیدروکسیل رزین HTPB با گروه ایزوسیانات عامل پخت تولید شبکه پلی‌یورتانی می‌کند تا منجر به تولید لاستیک با خواص مطلوب شود. در این کار پژوهشی بررسی خواص رئولوژیکی و سازوکار سامانه پیونده در حضور سه ماده شیمیایی به‌عنوان تأخیرانداز پلیمری شدن تشکیل پلی‌یورتان شامل اگزالیک‌اسید، مالئیک‌اسید و تتراسایکلین انجام و خواص فیزیکی آن‌ها بررسی و مقایسه شد.

روش تحقیق: اگزالیک‌اسید، مالئیک‌اسید و تتراسایکلین با سازوکارهای ویژه‌ای خواص سامانه پیونده را تغییر می‌دهند. اگزالیک‌اسید و مالئیک‌اسید در واکنش با گروه ایزوسیانات عامل پخت تولید آمید کرده و گرانیوی سامانه پیونده را کاهش می‌دهند. تتراسایکلین نیز با توجه به ساختار شیمیایی خود با عامل پخت وارد واکنش شده و از پیشرفت واکنش اصلی که بین رزین HTPB و عامل پخت TDI است، جلوگیری کرده و در نتیجه باعث کاهش گرانیوی می‌شود. همچنین برای بررسی سازوکار عملکردی این ترکیبات از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) استفاده شد. در این طیف‌سنجی شدت طیف‌های مربوط به هر نمونه با یکدیگر مقایسه و نوع عملکرد و سازوکار هر کدام از تأخیراندازهای اگزالیک، مالئیک‌اسید و تتراسایکلین مشخص شد. خواص سختی و تورم نیز برای نمونه‌ها اندازه‌گیری و مقایسه شد.

نتایج اصلی: نوع ساختار محصول واکنش بین رزین HTPB و تأخیراندازهای اگزالیک‌اسید، مالئیک‌اسید و تتراسایکلین با عامل پخت توسط FT-IR مشخص و تأیید شد. بررسی طیف‌های FT-IR درجا نشان داد شدت قله ایزوسیانات بعد از گذشت ۹۰/۶۰ دقیقه کاهش پیدا می‌کند. بررسی رفتار شیمی‌رئولوژیکی نشان داد که به‌طور کلی در غلظت ۰/۵٪ بهترین عملکرد از تأخیراندازها مشاهده می‌شود و در بین این سه، به‌ترتیب تتراسایکلین با حدود ۵۴٪، اگزالیک‌اسید با حدود ۴۸٪ و مالئیک‌اسید با حدود ۴۷٪ بیشترین میزان کاهش در افزایش گرانیوی را داشته است. افزودن ۰/۵٪ از تتراسایکلین به سامانه پیونده احتمالاً به‌علت درگیری بیشتر با عامل پخت منجر به کاهش حدود ۲۰٪ چگالی اتصالات عرضی شده که نشان‌دهنده عملکرد بهتر این ماده به‌عنوان تأخیرانداز واکنش است.

کلمات کلیدی

سامانه پیونده

گرانیوی

تأخیرانداز

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

خواص فیزیکی

*مسئول مکاتبات:

Email: a.kebritchi@ippi.ac.ir

نسبت NCO/OH بر گرانروی را بررسی کردند. در این بررسی نشان داده شد که با افزایش نسبت NCO/OH به دلیل افزایش شاخه‌ها و ایجاد شبکه اتصال عرضی سرعت واکنش گرانروی نیز افزایش پیدا می‌کند. در سال ۲۰۱۵ نیز سکار و همکارانش [۶] تأثیر کاتالیزور پخت را بر گرانروی نشان دادند. در این مطالعه مشخص شد که با افزایش غلظت کاتالیزور پخت DBTDL، سرعت پخت افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه گرانروی نیز افزایش می‌یابد. در سال ۲۰۰۷ انواع فرمول‌بندی برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با گروه هیدروکسیل با تغییر درصد نرم‌کننده توسط جاوالکار و همکاران [۷] مورد ارزیابی قرار گرفت. مشخص شد که با کاهش درصد نرم‌کننده، گرانروی افزایش پیدا می‌کند. در سال ۱۹۹۳ کریشنامرتی و همکاران [۸] نیز یکی دیگر از عوامل موثر بر گرانروی را بررسی کردند. در این مطالعه اثر سرعت و زمان اختلاط سامانه پیونده برپایه HTPB بررسی شد. مشخص شد که با افزایش زمان اختلاط، شاخص گرانروی با افزایش سرعت مخلوط کردن، افزایش می‌یابد. گرانروی سامانه پلیمری برپایه HTPB به‌طور قابل‌توجهی با اندازه ذرات اکسیدکننده نیز تغییر می‌کند. وانگ لیانگ و همکاران [۹] در سال ۲۰۱۳ بر روی همین موضوع تحقیق کردند. مشخص شده که با افزایش درصد ذرات ریز اکسیدکننده، گرانروی به سرعت افزایش یافته و نتایج نامطلوبی را ایجاد می‌کند. بنابراین همان‌طور که توضیح داده شد، پارامترهای زیادی بر گرانروی سامانه پلیمری‌شدن پلی‌یورتان نقش دارند که هر یک دارای مزایا و معایبی هستند.

یکی دیگر از روش‌های کاهش گرانروی، استفاده از مواد کاهنده گرانروی است که نقش تأخیرانداز در پلیمری‌شدن پلی‌یورتان را دارند. این مواد شیمیایی دارای ساختار شیمیایی ویژه و خواص منحصر به فرد هستند که سازوکارهای متفاوتی در سامانه برپایه HTPB دارند، در نتیجه تأثیرات متفاوتی بر گرانروی سامانه دارند. نوآوری این مطالعه، بررسی ساختار شیمیایی سه نوع ترکیب کاهنده گرانروی و نوع برهم‌کنش بین این مواد و مواد درگیر و همچنین نوع گروه عاملی درگیر شده و تشکیل شده در طول واکنش پخت توسط FT-IR است. همچنین علاوه بر بررسی گرانروی سامانه پیونده، بررسی دیگر خواص پلی‌یورتان تشکیل شده نیز در این مطالعه انجام شده است. در این مطالعه بدون تغییر در پارامترهای فرایندی در دمای ثابت، مواد کاهنده گرانروی با غلظت‌های مختلفی به سامانه پیونده پلیمری اضافه می‌شوند. در این مطالعه علاوه بر تأثیر نوع ماده کاهنده گرانروی، تأثیر مقدار و غلظت هر کدام نیز بررسی شد. از دو دی‌کربوکسیلیک‌اسید متفاوت استفاده شد تا تأثیر قدرت اسیدی این ترکیبات بر گرانروی نیز بررسی شود. برای اولین بار در سال ۱۹۷۶

پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB)) از اوایل دهه ۱۹۶۰ به‌عنوان رزین جدید برای بهبود عملکرد و افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها شناخته شده است. دانشمندان و مهندسين پلیمر نزدیک به ۶۰ سال است که از HTPB به‌عنوان رزینی بی‌رقیب برای سامانه‌های هوافضایی استفاده می‌کنند [۱]. این پیش‌پلیمر دارای خواص فیزیکی بسیار خوبی مانند دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) و گرانروی پایین است [۲]. کامپوزیت پرانرژی برپایه HTPB از دو قسمت کلی تشکیل شده است. قسمت اول سامانه پیونده پلیمری که شامل رزین HTPB، معمولاً نرم‌کننده دی‌اکتیل سبکات (Diocetyl Sebacate) (DO) و عامل پخت تولوئن دی‌ایزوسیانات (Toluene Diisocyanate (TDI)) است. قسمت دوم، بار جامد است که شامل پودر آلومینیوم و ذرات اکسیدکننده معدنی است. فرایند اختلاط کامپوزیت‌ها در سه مرحله انجام می‌شود. در فاز پیش‌اختلاط تمام مواد به‌جز عامل پخت طی زمان مشخص مخلوط می‌شوند. در مرحله دوم تمام اجزای بار جامد و در مرحله پایانی عامل پخت اضافه می‌شود. از آنجا که واکنش پخت پس از اضافه کردن عامل پخت به مخلوط دوغابی آغاز می‌شود، زمان بهینه فرایند ریخته‌گری پس از اضافه کردن عامل پخت محدود می‌شود [۲]. در نتیجه با پیشرفت واکنش، گرانروی سامانه افزایش می‌یابد. بالا رفتن سرعت افزایش گرانروی می‌تواند باعث کاهش اطمینان‌پذیری و افزایش حباب و عیوب دیگر در دوغاب شود. عوامل مختلفی مانند دما، نوع عامل پخت، نوع کاتالیزور، نسبت NCO/OH، نوع نرم‌کننده، ریزساختار HTPB، اندازه ذرات اکسیدکننده و سوخت فلزی، زمان و سرعت اختلاط، مواد کاهنده گرانروی و غیره بر سرعت افزایش گرانروی تأثیرگذار هستند [۲]. در سال ۲۰۲۰، تقی‌نژاد و همکاران [۳] اثر دما، عامل پخت و کاتالیزور را بر شیمی رئولوژی سامانه برپایه HTPB بررسی کردند. این پژوهش نشان داد که افزایش دمای واکنش به اندازه ۱۰°C باعث دو برابر شدن سرعت واکنش پخت می‌شود. همچنین مقایسه سه نوع عامل پخت، TDI، IPDI و HDI انجام گرفت که با توجه به ساختار شیمیایی هریک از آن‌ها، TDI دارای سرعت بالاتری از HDI و آن نیز بالاتر از IPDI بود. همچنین دیلمی و همکاران [۴]، بررسی اثر ریز ساختار HTPB بر شیمی رئولوژی تشکیل پلی‌یورتان برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل را نیز انجام دادند. در این مطالعه نشان داده شده که با افزایش وزن مولکولی اولیه HTPB، کاهش مقدار OH در HTPB، گرانروی افزایش پیدا می‌کند و با افزایش غلظت ریزساختار سیس و ترانس و کاهش ریز ساختار وینیل، گرانروی کاهش پیدا می‌کند. در سال ۲۰۰۱، سکار و همکاران [۵] تأثیر

جامد سفید رنگ، وزن مولکولی $16/07 \text{ g/mol}$ ، اسیدیت $6/07$ ، چگالی $1/59 \text{ g/cc}$ و فرمول مولکولی $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ است. تتراسایکلین، مالئیک اسید و اگزالیک اسید از سیگما تهیه شده است و به عنوان کاهنده گرانیروی در سامانه پیونده مورد استفاده قرار گرفته است.

۲-۲ دستگاه‌ها

از FT-IR مدل ۱۰۰ Spectrum شرکت پرکین المر آمریکا به عنوان روشی قدرتمند برای تعیین ترکیبات شیمیایی، ساختار مولکولی و شناسایی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی استفاده شد. پیشرفت تشکیل یورتان با نظارت بر جذب توسط گروه NCO با استفاده از FT-IR دنبال شد. یک قطره از سامانه پیونده در حال پخت بین دو ورق پلی پروپیلنی آغشته شده قرار گرفت و در فواصل زمانی هر ۶۰ دقیقه یکبار از نمونه موردنظر طیف گرفته شد. در این طیف‌ها گروه ایزوسیانات مربوط به عامل پخت TDI در محدوده 1-cm^{-1} ۲۲۷۴ و قله شاخص (مربوط به گروه تشکیل شده پس از انجام واکنش)، شناسایی شدند.

برای اندازه‌گیری گرانیروی سامانه پیونده از دستگاه ویسکومتر بروکفیلد مدل LVDV-II+P ساخت ایالات متحده استفاده شده است. بدین منظور از اسپیندل‌های شماره ۶۳S و ۶۴S در دمای 40°C استفاده شد. سپس مقادیر گرانیروی خوانده شده در هر سرعت با شماره اسپیندل مربوطه و درصد گشتاور در آن دما ثبت شده است. برای تعیین بیشینه گرانیروی با توجه به بالاترین درصد مقدار گشتاور خوانده شده در هر دما، ضریب اسپیندل مربوطه و سرعت چرخشی اسپیندل با استفاده از معادله (۱) محاسبه شده است.

$$FSR = TK * SMC * \frac{10000}{rpm} \quad (\text{معادله ۱})$$

در این معادله:

FSR Full Scale Viscosity Range = بیشینه گرانیروی بر حسب سانتی پوز cP

TK Torque = درصد گشتاور پیچشی

SMC Spindle Multiplier Constant = ضریب ثابت اسپیندل

RPM = سرعت چرخش اسپیندل

SMC برای اسپیندل ۶۳S = ۱۲۸

SMC برای اسپیندل ۶۴S = ۶۴۰

برای اندازه‌گیری میزان سختی نمونه‌های تهیه‌شده، از دستگاه سختی‌سنج Shore A مدل ۱۱ ساخت شرکت SANTAM استفاده شد. استاندارد مورد استفاده برای این آزمون، ASTM D۲۲۴۰ است. برای این منظور تعداد ۳ عدد سختی‌سنجی روی هر نمونه انجام و میانگین آن‌ها ثبت شد. تعیین چگالی پیش‌رانه توسط

از فسفین اکسیدها به عنوان تأخیرانداز پلیمری شدن استفاده شد [۱۰]. در سال ۱۹۷۷ نیز از ترکیبات آزیریدینی برای کاهش گرانیروی استفاده شد [۱۱]. اگزالیک اسید و مالئیک اسید، دو دی‌کربوکسیلیک اسیدی هستند که در سامانه پیونده نقش کاهنده گرانیروی را دارند [۱۲]. تتراسایکلین نیز جزء موادی است که علاوه بر نقش موثر در سامانه پیونده برای کاهش سرعت افزایش گرانیروی، کاربرد پزشکی نیز دارد [۲]. برای اولین بار از اگزالیک اسید و مالئیک اسید به عنوان بازدارنده واکنش پخت در سامانه پیونده پلیمری، در سال ۱۹۸۶ استفاده شد [۱۲]. در سال ۲۰۱۴ نیز در یک مطالعه، وجود اگزالیک اسید در کامپوزیت‌های پرانرژی برپایه سوخت فلزی بور، بررسی شد. در این مطالعه نشان داده شد که وجود این اسید منجر به افزایش اکسیدشدن بور در فرایند احتراق می‌شود [۱۳]. مالئیک اسید بیشتر در سنتز و خواص احتراقی مواد منفجره کاربرد دارد [۱۴]. تتراسایکلین که آنتی‌بیوتیکی در علم پزشکی است، نیز به عنوان تأخیرانداز واکنش پخت اولین بار در سال ۱۹۹۱ با عامل پخت IPDI استفاده شد [۱۵]. همچنین در سال ۲۰۱۳ از تتراسایکلین با گرید متفاوت، برای کاهش گرانیروی سامانه کامپوزیت پرانرژی استفاده شد [۲]. بررسی اثر این سه ماده شیمیایی در چهار غلظت متفاوت بر سرعت افزایش گرانیروی سامانه پیونده (خواص شیمی رتولژیکی) و تعیین سازوکار عملکردی هریک از این مواد، هدف این مقاله است.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

رزین HTPB با گرید R-M۴۵ به عنوان پیش‌پلیمر در این روش از صنعت تهیه شده است. این رزین دارای عدد هیدروکسیل $3-10 \text{ mg KOH/g}$ گرانیروی Pa.s $5/256$ در دمای 40°C ، رطوبت $0/068\%$ ، چگالی g/cc $0/897$ در دمای 30°C و وزن مولکولی متوسط عددی 3090 mol است. TDI به عنوان رایج‌ترین عامل پخت از صنعت تهیه شده است که دارای خلوص $98/95\%$ ، وزن مخصوص g/cc $1/21$ و ضریب شکست $1/567$ در دمای 25°C است. DOS به عنوان نرم‌کننده نیز از صنعت تهیه شد و دارای مقدار استر $99/46\%$ ، اسیدیت (به صورت اسیدسباسیک) $0/036\%$ ، رطوبت $0/09\%$ و چگالی g/cc $0/914$ است. تتراسایکلین به صورت پودر زرد کم‌رنگ است. تتراسایکلین استفاده‌شده دارای وزن مولکولی g/mol $480/9$ ، حلالیت 50% در آب و فرمول مولکولی $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ است. فرمول اگزالیک اسید، $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ است. جامد کریستالی بی‌رنگی است که در آب حل می‌شود. دارای وزن مولکولی g/mol $90/03$ ، اسیدیت $4/14$ ، چگالی g/cc $1/90$ و دمای ذوب 103°C است. مالئیک اسید مانند اگزالیک اسید، دی‌کربوکسیلیک اسید ولی با قدرت اسیدی، کمتر است. دارای شکل ظاهری

دستگاه چگالی متر مدل $AS\bar{2}20/C/2$ ساخت شرکت RADWAG با دقت سه رقم اعشار و استاندارد ASTM D $\bar{9}92$ انجام پذیرفت.

۳-۲ روش‌ها

رزین HTPB با توجه به سیالیتی که دارد بعد از توزین در لوله شیشه‌ای مخصوص اندازه‌گیری گرانروی 250 mL ریخته شده و سپس نرم‌کننده DOS به آن اضافه می‌شود. در مرحله بعد عامل پخت توزین شده با سرنگ به محتویات داخل لوله شیشه‌ای اضافه شده و با هم زدن دستی، واکنش پخت شروع می‌شود. لوله شیشه‌ای مخصوص درون حمام روغن در زیر دستگاه بروکفیلد قرار گرفت. دمای اندازه‌گیری گرانروی توسط دستگاه بروکفیلد، در 40°C تنظیم شد.

۳ نتایج و بحث

در این بخش به بررسی نتایج حاصل از خواص رتولوزی و دیگر خواص مربوط به سامانه پیونده پلیمری و همچنین نوع سازوکار عملکردی هر یک از تأخیراندازهای پلیمری شدن پلی‌یورتان پرداخته می‌شود. مواد تأخیرانداز پلیمری شدن تشکیل پلی‌یورتان هرکدام با سازوکار خاصی تأثیرات متفاوتی بر خواص رتولوزی دارند. اگزالیک‌اسید، مالئیک‌اسید و تتراسایکلین سه نوع کاهنده گرانروی هستند که تأثیر هرکدام بر خواص رتولوزی و نوع سازوکار عملکردی آن‌ها نیز توسط FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه ابتدا اندازه‌گیری گرانروی چرخشی رزین (بدون عامل پخت) انجام شد تا تأثیر فیزیکی مواد کاهنده گرانروی مشخص شود. در مرحله بعد با افزودن

عامل پخت، تأثیر شیمیایی مواد بر سرعت افزایش گرانروی سامانه پیونده تعیین شد. در جدول ۱، تمامی فرمول‌بندی‌های سامانه پیونده برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با گروه هیدروکسیل قابل مشاهده است. در تمامی فرمول‌بندی‌ها، نسبت پخت (R) ثابت است.

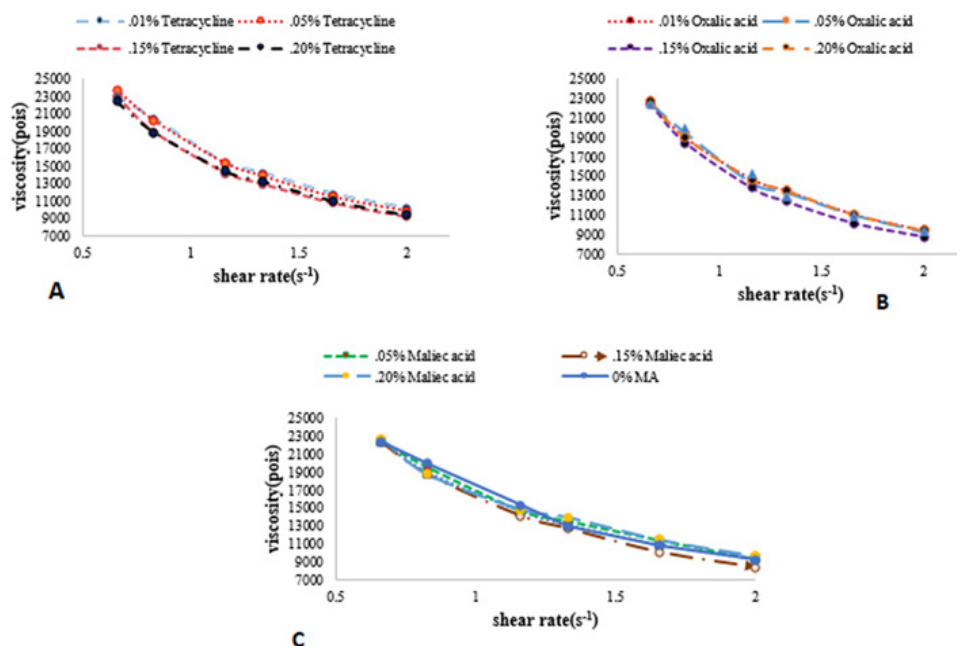
در شکل ۱، نمودار مربوط به گرانروی برحسب سرعت برشی برای نمونه‌های تتراسایکلین (A)، اگزالیک‌اسید (B) و مالئیک‌اسید (C) در چهار غلظت متفاوت رسم و مقایسه شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت برشی، گرانروی در حال کاهش است. این رفتار نشانگر ماهیت شبه‌پلاستیکی مخلوط مورد نظر است که تقریباً روند یکسانی را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. شاخص شبه‌پلاستیک (m) و شاخص گرانروی (k) از منحنی شکل ۱ با قرار دادن در معادله توانی $\eta = K\dot{\gamma}^n$ که در آن η گرانروی، X سرعت برشی، m شاخص شبه‌پلاستیکی و K شاخص گرانروی است، حاصل می‌شوند [۱۳]. در جدول ۱ هر یک از این مقادیر برای تأخیراندازهای تتراسایکلین، اگزالیک‌اسید و مالئیک‌اسید نشان داده شده است. برای توصیف آسان‌تر مفهوم شبه‌پلاستیک، علامت منفی حذف و به‌صورت درصد (%) بیان شد.

در شکل ۲ نیز نمودار مربوط به تغییرات شاخص شبه‌پلاستیک برحسب غلظت تتراسایکلین (A)، اگزالیک‌اسید (B) و مالئیک‌اسید (C) رسم شده است. با توجه به نمودارهای شکل ۲، مشخص است که وجود مواد تأخیرانداز پلیمری شدن پلی‌یورتان، تأثیر چندانی در تغییر گرانروی در عدم حضور عامل پخت را ندارند. در واقع وجود این مواد تأثیر فیزیکی بر

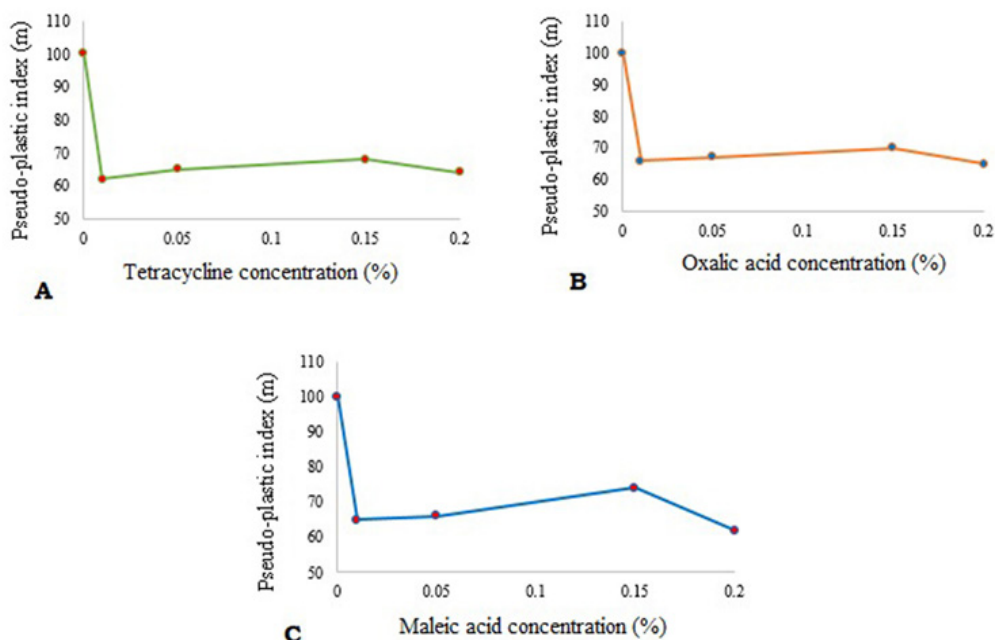
جدول ۱ فرمول‌بندی تهیه‌شده برای سامانه پیونده و شاخص شبه‌پلاستیکی هر یک از آن‌ها

Table 1 The formulation prepared for the binder system and the plasticity index for each of them

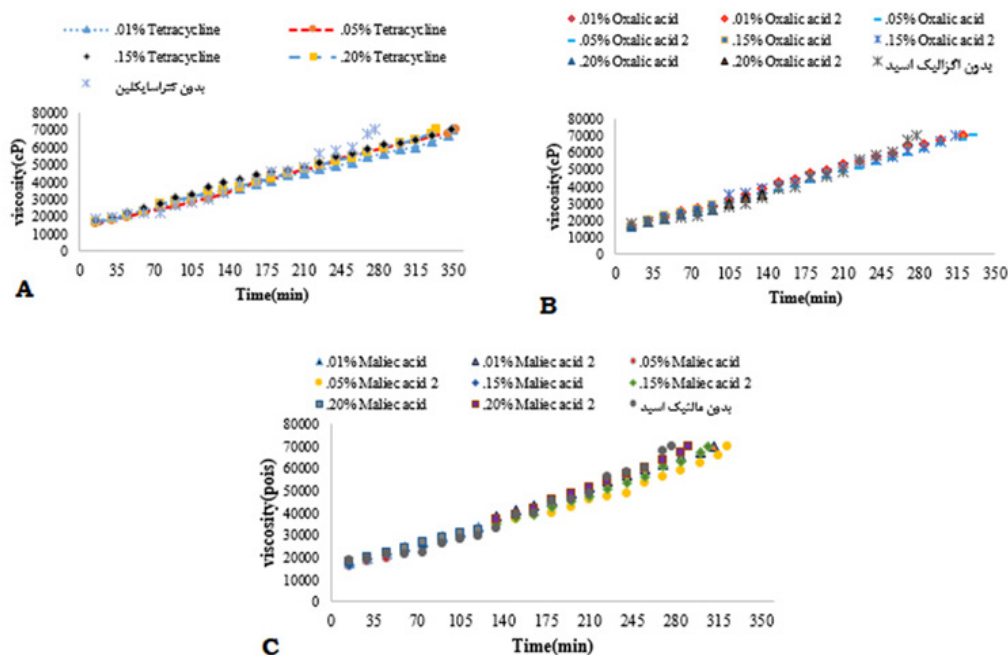
Sample code	Plasticity indexes		Amount (g)					
	k	m	Tetracycline	Maleic acid	Oxalic acid	TDI	DOS	HTPB
(control sample) S-1	3060	100	0	0	0	2.028	5.224	34.2
OX-01	3278	66	-	-	0.004	2.028	5.224	34.2
OX-05	3290	67	-	-	0.02	2.028	5.224	34.2
OX-15	3290	70	-	-	0.06	2.028	5.224	34.2
OX-20	3278	66	-	-	0.08	2.028	5.224	34.2
MA-01	3264	65	-	0.004	-	2.028	5.224	34.2
MA-05	3322	66	-	0.02	-	2.028	5.224	34.2
MA-15	3457	74	-	0.06	-	2.028	5.224	34.2
MA-20	3210	60	-	0.08	-	2.028	5.224	34.2
TC-01	3347	62	0.004	-	-	2.028	5.224	34.2
TC-05	3443	65	0.02	-	-	2.028	5.224	34.2
TC-15	3539	68	0.06	-	-	2.028	5.224	34.2
TC-20	3627	64	0.08	-	-	2.028	5.224	34.2



شکل ۱ نمودار گرانروی برحسب سرعت برشی برای سه تأخیرانداز پلیمری شدن، (B) OX + DOS + HTPB، (A) TC + DOS + HTPB و (C) MA + DOS + HTPB در چهار غلظت مختلف
Figure 1. Viscosity diagram in terms of shear rate for three viscosity decreasing rate, TC + DOS + HTPB (A), OX + DOS + HTPB (B) and MA + DOS + HTPB (C) in four different concentrations



شکل ۲ نمودار تغییرات شاخص شبه پلاستیک مخلوط HTPB+DOS حاوی غلظت‌های مختلف از سه تأخیرانداز تتراسایکلین (A)، اگزالیک اسید (B) و مالئیک اسید (C) در چهار غلظت مختلف
Figure 2. Diagram of changes in HTPB + DOS mixed quasi-plastic index containing different concentrations of three tetracycline (A), oxalic acid (B) and maleic acid (C) in four different concentrations



شکل ۳ نمودار گرانیروی بر حسب زمان برای سامانه پیونده (HTPB-DOS-TDI) حاوی سه تأخیرانداز تتراسایکلین (A)، اگزالیکاسید (B) و مالئیکاسید (C) در چهار غلظت مختلف

Figure 3. Time viscosity diagram for binder system (HTPB-DOS-TDI) containing three tetracycline (A), oxalic acid (B) and maleic acid (C) retarder in four different concentrations

نمی‌شود. یعنی به هر میزان دلخواه نمی‌توان از این ماده برای کاهش سرعت افزایش گرانیروی استفاده کرد. ثانیاً مقدار بهینه برای تتراسایکلین برای کمترین شیب گرانیروی-زمان، ۰/۰۵٪ است. در شکل B از نمودار ۳، برخلاف نمودار مربوط به تتراسایکلین سازوکار دو مرحله‌ای را نشان می‌دهد. به این معنی که سازوکار عملکردی اگزالیکاسید با تتراسایکلین متفاوت است. علت این امر به ساختار شیمیایی این دو ترکیب می‌تواند مربوط باشد.

به دلیل وجود دو گروه اسیدی در ساختار اگزالیکاسید و مالئیکاسید، سازوکار دو مرحله‌ای در نمودار شکل ۳ (B و C) دیده می‌شود. مشابه حالت تتراسایکلین، در حضور اگزالیکاسید نیز شیب نمودار نسبت به حالت عدم حضور اگزالیکاسید کاهش پیدا کرده است.

۳-۱ ثابت سرعت واکنش پخت سامانه پیونده

تغییرات گرانیروی با زمان برای پخت سامانه پیونده در ۴۰ °C نشان داد که گرانیروی پلی‌یورتان در حال پخت با بالا رفتن میزان پیشرفت تشکیل یورتان با زمان افزایش می‌یابد. رابطه ریاضی میان گرانیروی و زمان با قرار دادن داده‌ها در تابع نمایی با روش حداقل مربعات حاصل می‌شود. شکل کلی رابطه به صورت معادله ۲ است [۱۴]:

$$\eta = ae^{bt} \quad (\text{معادله ۲})$$

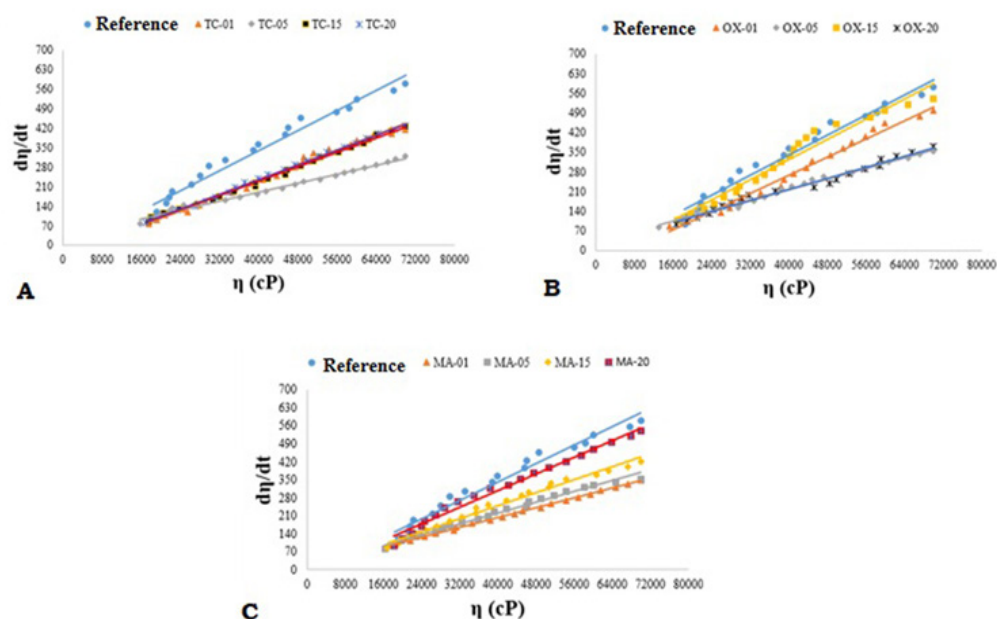
خواص رتولوژی دارد که نشان‌دهنده عدم واکنش شیمیایی بین مواد درگیر در سامانه پیونده برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با گروه هیدروکسیل است. نمودارهای شکل ۲ نیز تأکید بر همین موضوع دارد که تغییر روند شاخص شبه‌پلاستیکی برای هر سه تأخیرانداز تقریباً مشابه است. در واقع در عدم حضور عامل پخت تغییر چندانی در گرانیروی سامانه پیونده مشاهده نمی‌شود. در مرحله بعد با اضافه کردن عامل پخت به سامانه پیونده، اندازه‌گیری تغییر گرانیروی بر حسب زمان نیز انجام شد. هدف از انجام این آزمایش بررسی تأثیر سه تأخیرانداز واکنش پخت بین گروه هیدروکسیل پلی‌بوتادین و گروه ایزوسیانات در عامل پخت (پلیمری شدن مرحله‌ای یورتان) است. در شکل ۳، نمودار گرانیروی بر حسب زمان برای سه تأخیرانداز تتراسایکلین، اگزالیکاسید و مالئیکاسید در چهار غلظت متفاوت رسم و با نمونه شاهد (بدون تأخیرانداز) مقایسه شد.

با توجه به شکل ۳، مشخص است که شیب نمودار در حضور تتراسایکلین (A) نسبت به عدم حضور آن، کاهش پیدا کرده است. در واقع وجود تتراسایکلین باعث شده که سرعت افزایش گرانیروی کاهش پیدا کند. همچنین در غلظت ۰/۰۵٪ شیب نمودار نسبت به غلظت‌های دیگر کمتر است. با افزایش غلظت از ۰/۰۵ به ۰/۱۵٪ دوباره شیب نمودار افزایش پیدا می‌کند. این بدین معناست که اولاً با افزایش غلظت تتراسایکلین لزوماً کاهش سرعت افزایش گرانیروی انجام

که در آن a و b ثابت‌های تجربی هستند که مقادیر $d\eta/dt = abe^{bt}$ رابطه برای تمام نمونه‌های هر یک از آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. یعنی سامانه پیونده برپایه HTPB با استفاده از عامل پخت TDI و سه نمونه کاهنده گرانیروی محاسبه و بر حسب گرانیروی رسم می‌شوند. از معادله ۲ سرعت افزایش گرانیروی ($d\eta/dt$) در زمان‌های مختلف توسط جایگذاری در معادله مشتق

جدول ۲ مقایسه اطلاعات مربوط به تغییرات گرانیروی، ثابت‌های تجربی و ثابت‌های سرعت واکنش پخت سامانه پیونده در دمای 40°C
Table 2. Comparison of information on viscosity changes, experimental constants and curing rate constants of binder system at 40°C

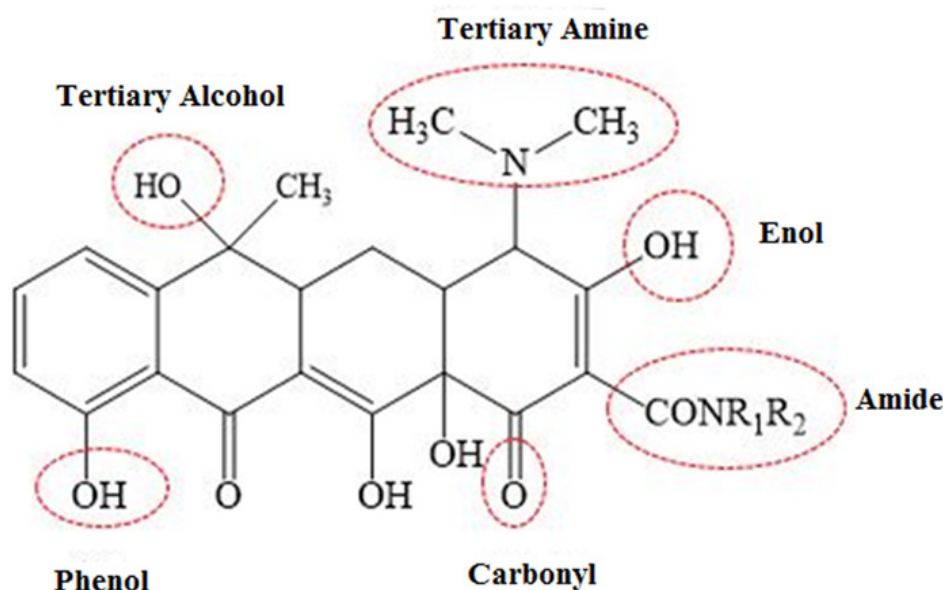
Sample Code	$k \times 10^2 (\text{min}^{-1})$	Linear regression	Experimental Constants		Exponential regression
			b	a	
S-1	0.90	$d\eta/dt = 0.009x - 17.911$	0.0053	16442	$\eta = 16442e^{0.00530t}$
OX-01	0.81	$d\eta/dt = 0.0081x - 56.101$	0.0045	17991	$\eta = 17991e^{0.0045t}$
OX-05	0.47	$d\eta/dt = 0.0047x + 28.224$	0.0048	16089	$\eta = 16089e^{0.0048t}$
OX-15	0.90	$d\eta/dt = 0.009x - 35.833$	0.0053	18681	$\eta = 18681e^{0.0053t}$
OX-20	0.49	$d\eta/dt = 0.0049x + 20.789$	0.0051	16851	$\eta = 16851e^{0.0051t}$
MA-01	0.53	$d\eta/dt = 0.0053x + 11.157$	0.0046	18760	$\eta = 18760e^{0.0046t}$
MA-05	0.48	$d\eta/dt = 0.0048x + 10.258$	0.0044	17139	$\eta = 17139e^{0.0044t}$
MA-15	0.62	$d\eta/dt = 0.0062x - 1.1914$	0.0046	17575	$\eta = 17575e^{0.0046t}$
MA-20	0.81	$d\eta/dt = 0.0081x - 17.584$	0.0049	17670	$\eta = 17670e^{0.0049t}$
TC-01	0.58	$d\eta/dt = 0.0058x - 41.295$	0.0038	19267	$\eta = 19267e^{0.0038t}$
TC-05	0.41	$d\eta/dt = 0.0041x + 27.769$	0.0045	16332	$\eta = 16332e^{0.0045t}$
TC-15	0.65	$d\eta/dt = 0.0065x - 27.75$	0.0041	19553	$\eta = 19553e^{0.0041t}$
TC-20	0.68	$d\eta/dt = 0.0068x - 29.856$	0.0041	18784	$\eta = 18784e^{0.0041t}$



شکل ۴ تغییرات $d\eta/dt$ در برابر گرانیروی برای سامانه‌های پیونده (HTPB-DOS-TDI) حاوی سه تأخیرانداز تتراسایکلین (A)، اگزالیکاسید (B) و مالئیکاسید (C) دمای 40°C
Figure 4 - Changes in $d\eta/dt$ versus viscosity for binder systems (HTPB-DOS-TDI) containing three tetracycline (A), oxalic acid (B) and maleic acid (C) at 40°C

تتراسایکلین و همچنین گروه عاملی موجود در ساختار HTPB و TDI، محتمل‌ترین حالت ممکن برای واکنش بین گروه‌های عاملی، واکنش بین گروه الکلی تتراسایکلین و گروه ایزوسیانات TDI است [۱۶]. در این واکنش، دو گروه الکلی نوع سوم وارد واکنش می‌شوند. اما الکل نوع سوم مشخص شده (مطابق شکل ۵) به دلیل فعالیت بالاتر و ازدحام فضایی کمتر وارد واکنش با ایزوسیانات می‌شود و تولید پورتان می‌کند. واکنش‌پذیری سه نوع هیدروکسیل موجود در ساختار تتراسایکلین بدین صورت است که به‌طور کلی واکنش‌پذیری یا فعالیت الکل‌های آلکیلی بیشتر از الکل‌های انولی و فنولی است. در نتیجه الکل نوع سوم

با توجه به جدول ۲ مشخص است که در حضور مواد تأخیرانداز سرعت افزایش گرانیروی کاهش پیدا کرده است. همچنین ثابت سرعت در غلظت ۰/۰۵٪ از هر کدام از کاهنده‌های گرانیروی نسبت به غلظت‌های دیگر کوچکتر است، بدین معنا که در غلظت ۰/۰۵٪ بیشترین تأثیر را بر گرانیروی دارند. در واقع سرعت افزایش گرانیروی در این غلظت کم‌ترین مقدار است. شکل ۴ نمودار dn/dt بر حسب گرانیروی (η) برای نمونه‌های سامانه پیونده حاوی تتراسایکلین (A)، اگزالیکاسید (B) و مالیکاسید (C) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵ مشخص است که شیب نمودار در حضور تتراسایکلین کمتر از حالت بدون تتراسایکلین



شکل ۵ گروه‌های عاملی درگیر در ساختار شیمیایی تتراسایکلین [۱۲، ۱۵]
Figure-5 Functional groups involved in the chemical structure of tetracycline

که در ساختار تتراسایکلین موجود هست می‌تواند با گروه ایزوسیانات موجود در عامل پخت وارد واکنش می‌شود [۱۶]. در جدول ۳، واکنش احتمالی گروه‌های عاملی درگیر در سامانه پیونده در حضور تتراسایکلین با عامل پخت TDI و رزین HTPB بررسی شد که برای اثبات این موضوع از FT-IR استفاده شد. در این روش HTPB، عامل پخت و تتراسایکلین در ظرف مخصوصی مخلوط شدند و از همان ابتدای اختلاط با فاصله زمانی هر ۶۰ دقیقه یکبار طیف FT-IR گرفته شد.

در شکل ۶، نتایج مربوط به FT-IR در حضور تتراسایکلین قابل مشاهده است. با توجه به شکل مشخص است که شدت جذب گروه ایزوسیانات ($N=C=O$) در عدد موجی 2250 cm^{-1} در حال کاهش است. زیرا عامل پخت ابتدا با تتراسایکلین وارد واکنش شده سپس بعد از اتمام تتراسایکلین، عامل پخت وارد واکنش با HTPB شده و واکنش اصلی (واکنش پخت) شروع می‌شود [۱۶].

است و همچنین در غلظت ۰/۰۵٪ شیب نمودار نسبت به غلظت‌های دیگر کمتر و در نتیجه سرعت افزایش گرانیروی پایین‌تری دارد. با توجه به شکل ۵ مشابه حالت تتراسایکلین شیب نمودار در حضور اسید اگزالیک (B) کمتر از حالت بدون اسید است. همچنین در غلظت ۰/۰۵٪ شیب نمودار کمتر از غلظت‌های دیگر است. اما نکته مهم در این نمودار و با توجه به جدول ۲، این است که تأثیر تتراسایکلین بر کاهش سرعت افزایش گرانیروی بیشتر از اگزالیکاسید در سامانه پیونده است.

۳-۲ سازوکار عملکردی تتراسایکلین در سامانه پیونده بر پایه HTPB

برای بررسی سازوکار عملکردی تتراسایکلین ابتدا باید گروه‌های عاملی این ترکیب مشخص شود. با توجه به شکل ۵، گروه‌های عاملی درگیر در تتراسایکلین در شکل قابل مشاهده است.

با توجه به گروه‌های عاملی موجود در ساختار

جدول ۳ نوع واکنش صورت گرفته بین گروه‌های عاملی تتراسایکلین با عامل پخت TDI و رزین HTPB [۱۶]
Table 3. Type of reaction between tetracycline functional groups with TDI curing agent and HTPB resin

TDI and HTPB functional group	Tetracycline functional group	Reaction Product
Isocyanate	Carbonyl	No reaction
Hydroxyl		hemiketal
Isocyanate	Teritary Amine	No reaction
Hydroxyl		No reaction
Isocyanate	Hydroxyl	Urethane
Hydroxyl		No reaction
Isocyanate	Amide	Acylurea
Hydroxyl		No reaction
Isocyanate	Phenol	Urethane (with pure solvent)
Hydroxyl		No reaction

باید از محیط واکنش خارج شود [۱۲، ۱۵]. در شکل ۷ سازوکار کلی بین اسیدها با ایزوسیانات‌ها آورده شده است. اسیدازالیک به دلیل وجود دو گروه اسیدی با هر دو گروه ایزوسیانات موجود در ساختار TDI واکنش شده و سازوکار دومرحله‌ای را نشان می‌دهد. در شکل ۸، محصول واکنش بین اگزالیک‌اسید و مالئیک‌اسید و تتراسایکلین با عامل پخت TDI قابل مشاهده است. ناحیه مشخص شده با خط چین، گروه عاملی احتمالی تشکیل شده است.

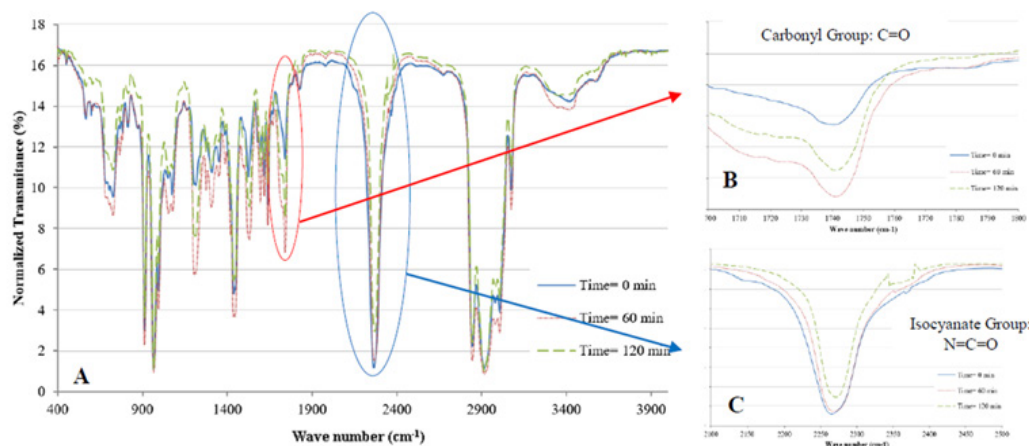
در شکل ۹ نیز طیف FT-IR برای اختلاط اگزالیک‌اسید با عامل پخت از لحظه صفر تا ۱۸۰ دقیقه ثبت شد.

مطابق با شکل ۹، شدت قله ایزوسیانات در محدوده 2250 cm^{-1} کاهش پیدا کرده و شدت قله مربوط به C-N ابتدا در حال افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند. در واقع تا زمان ۹۰ دقیقه تشکیل محصول واکنش بین اگزالیک‌اسید با عامل پخت و بعد از زمان ۹۰ دقیقه، واکنش اصلی بین HTPB و TDI انجام می‌شود. همچنین تشکیل باندهای C-N در محدوده 900 cm^{-1} تا 950 cm^{-1} بعد

همچنین شدت قله مربوط به گروه کربونیل ($C=O$) در عدد موجی 1750 cm^{-1} در حال تغییر است. زیرا با توجه به شکل ۶، گروه کربونیل در حال تشکیل شدن و ایزوسیانات در حال مصرف شدن است. برای بررسی دقیق‌تر تغییر قله مربوط به ایزوسیانات و کربونیل، این دو قسمت از نمودار برش زده شده است و در شکل ۶ قابل مشاهده است. شدت قله کربونیل بعد از گذشت ۶۰ دقیقه شدت بیشتری پیدا کرده است و شدت قله ایزوسیانات نیز بعد از گذشت ۶۰ دقیقه کاهش پیدا کرده است.

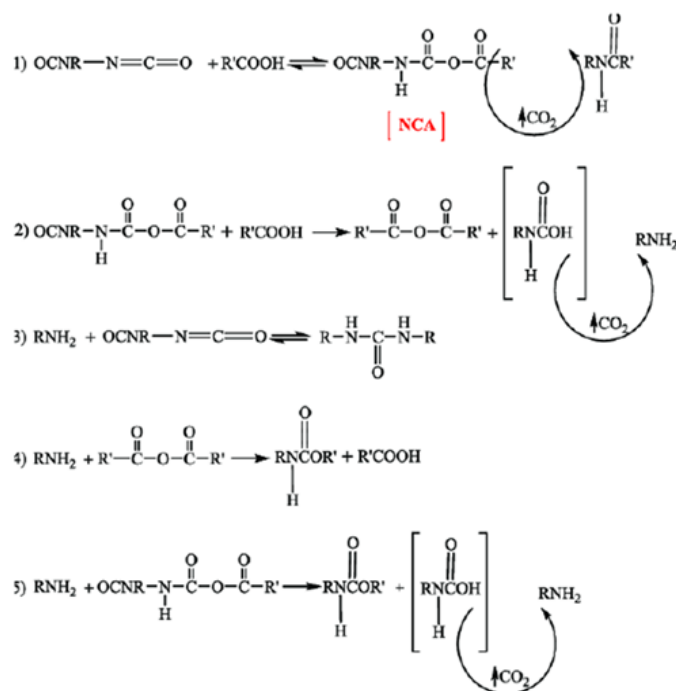
۳-۳ سازوکار عملکردی اگزالیک‌اسید و مالئیک‌اسید در سامانه پیونده برپایه HTPB

شرایط واکنش اسیدازالیک برای کاهش در گرانی، به این صورت است که ابتدا اگزالیک‌اسید با عامل پخت در حضور حرارت به مدت ۶۰ دقیقه پیش مخلوط شده و سپس به محتویات سامانه پیونده اضافه می‌شود. علت این امر این است که واکنش بین اسیدازالیک و TDI، تولید گاز دی‌اکسیدکربن می‌کند و



شکل ۶ طیف FT-IR مربوط به سامانه پیونده در حضور تتراسایکلین (A)، ناحیه مربوط به قله کربونیل (1750 cm^{-1}) (B)، ناحیه مربوط به قله ایزوسیانات (2250 cm^{-1}) (C)

Figure 6. FT-IR spectrum of the binder system in the presence of tetracycline (A), the area of the carbonyl peak (1750 cm^{-1}) (B), the area of the isocyanate peak (2250 cm^{-1}) (C)

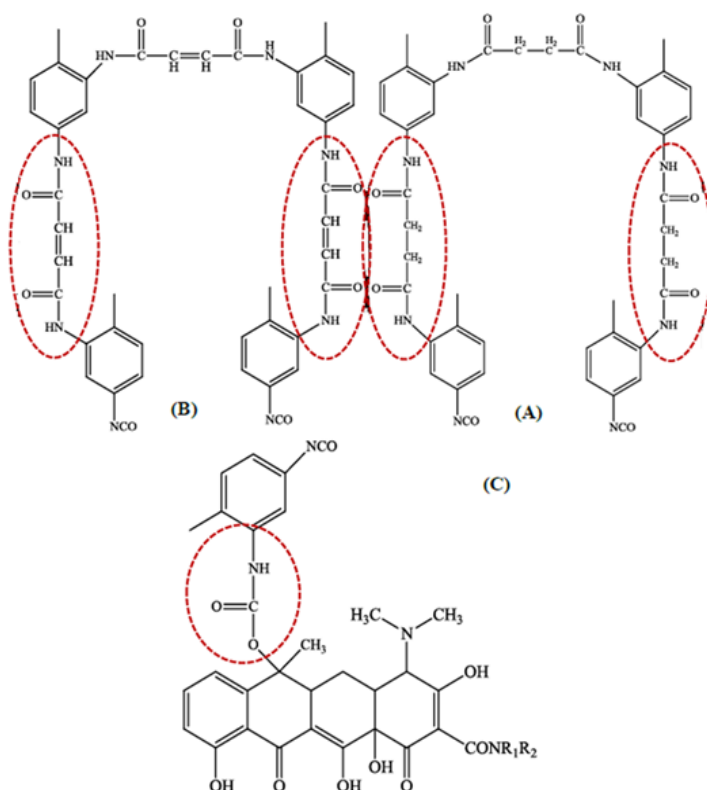


شکل ۷ سازوکار واکنش بین اسیدها و ایزوسیاناتها [۱۷]
Figure 7. Mechanism of reaction between acids and isocyanates [17]

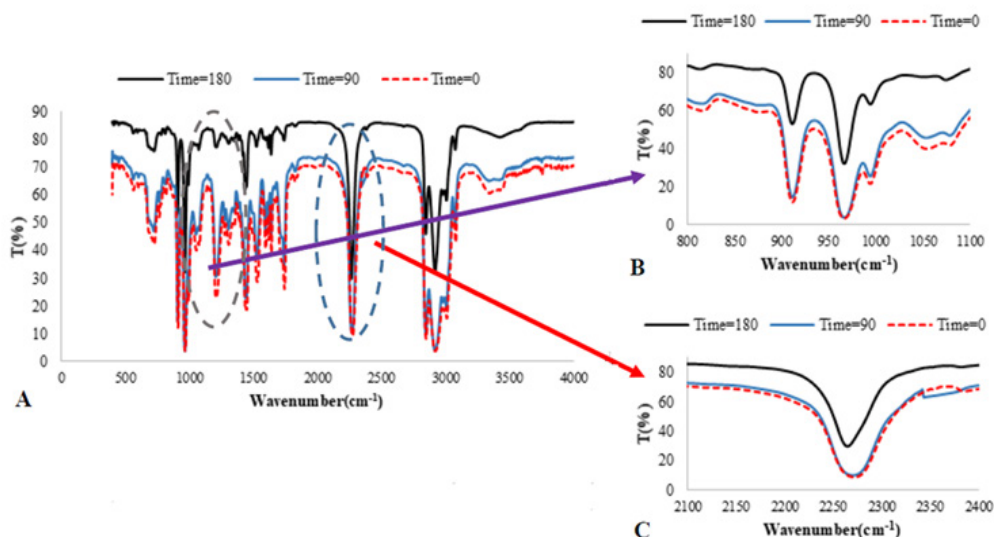
از گزالیکاسید مشابه است. ولی به دلیل پایین بودن قدرت اسیدی مالئیکاسید نسبت به گزالیکاسید، تأثیر این اسید بر کاهش گرانیروی کمتر از گزالیکاسید است. زیرا وجود گروه الکترون کشنده متصل به گروه اسیدی در گزالیکاسید، باعث افزایش قدرت اسیدی در

از گذشت ۹۰ دقیقه افزایش پیدا کرده است. به این ترتیب اگزالیکاسید با جلوگیری از واکنش پخت اصلی باعث کاهش سرعت افزایش گرانش می‌شود. در نتیجه تأخیر انداز واکنش پخت محسوب می‌شود.

مشخص است که سازوکار عملکردی مالئیکاسید با



شکل ۸ محصول احتمالی واکنش بین اگزالیکیاسید (A)، مالئیکاسید (B) و تتراسایکلین (C) با TDI
Figure 8. Possible product of the reaction between oxalic acid (A), maleic acid (B) and tetracycline (C) with TDI



شکل ۹ طیف FT-IR مربوط به سامانه پیونده در حضور اگزالیک اسید (A)، ناحیه مربوط به باند C-N (B)، ناحیه مربوط به قله ایزوسیانات (C)
Figure 9. FT-IR spectrum of the binder system in the presence of oxalic acid (A), region of the C-N band (B), region of the isocyanate peak (C)

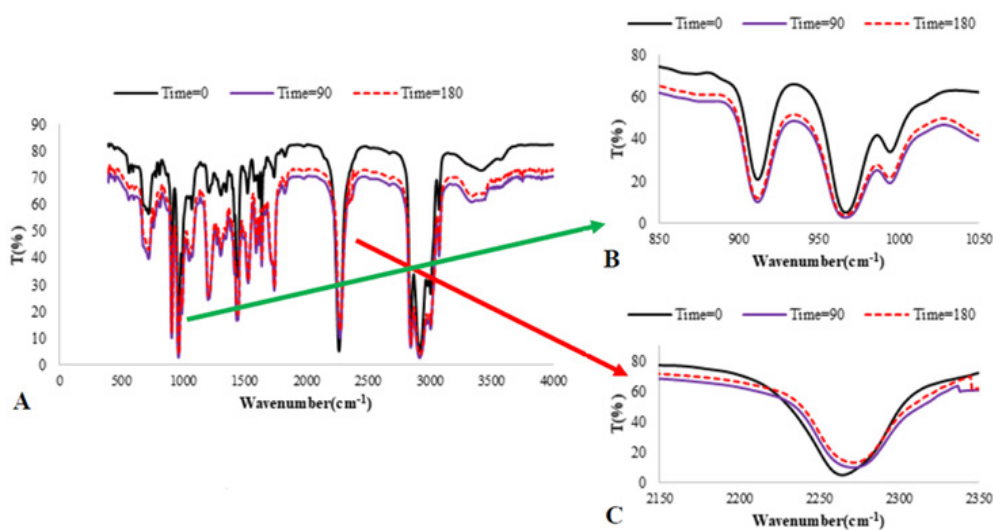
بسیار ناچیز است. در نتیجه ایزوسیانات کمتری درگیر واکنش با مالئیک اسید شده و تولید محصول احتمالی هم ناچیز است. زیرا همان طور که بحث شد، قدرت اسیدی مالئیک اسید کمتر از اگزالیک اسید است.

۳-۴ خواص فیزیکی نمونه های سامانه پیونده برپایه پلی بوتادین خاتمه یافته با گروه هیدروکسیل

در این بخش به بررسی خواص سختی و تورم سامانه پیونده سه نمونه سامانه پیونده حاوی تأخیرانداز واکنش تشکیل یورتان در دو غلظت با نمونه بدون تأخیرانداز مقایسه می شود. برای به دست آوردن سختی از هر نمونه سامانه پیونده آماده شده که با

اگزالیک اسید می شود. ولی به دلیل فاصله ایجاد شده بین دو گروه اسیدی در مالئیک اسید، قدرت اسیدی در مالئیک اسید کاهش پیدا می کند [۱۶]. در نتیجه مالئیک اسید قدرت تأخیراندازی پایین تری نسبت به اگزالیک اسید دارد.

در شکل ۱۰ نیز طیف های FT-IR مربوط وجود مالئیک اسید در سامانه پیونده نشان داده شده است. با توجه به این شکل، تغییر در شدت قله ایزوسیانات و قله مربوط به گروه C-N تأییدکننده سازوکار عملکردی مالئیک اسید در سامانه پیونده و مقایسه با اگزالیک اسید است. همان طور که مشاهده می شود، تغییر شدت قله ایزوسیانات و همچنین تغییر شدت قله C-N

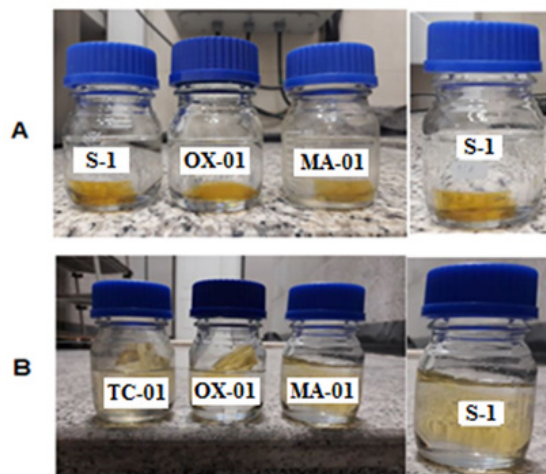


شکل ۱۰ طیف FT-IR مربوط به سامانه پیونده در حضور مالئیک اسید (A)، ناحیه مربوط به قله C-N (B)، ناحیه مربوط به قله ایزوسیانات (C)
Figure 10. FT-IR spectrum of the binder system in the presence of maleic acid (A), peak area of C-N (B), area of peak isocyanate (C)

(%)، ابتدا برش کاری و توزین شدند و سپس نمونه‌ها در حلال قرار گرفتند. شکل ۱۱ نمونه‌ها را قبل و بعد از متورم‌سازی نشان می‌دهد.

پس از گذشت ۲۴ ساعت، نمونه‌ها از حلال خارج شده و مقدار تورم تعادلی نمونه‌ها از راه وزن‌سنجی

استفاده از دستگاه سختی‌سنج Shore A اندازه‌گیری شد [۱۸]. در دوغلظت ۰/۰۱ و ۰/۰۵٪ از سامانه پیونده اندازه‌گیری سختی انجام شد. جدول ۴ نتایج مربوط به سختی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. به‌طور کلی با افزایش در میزان چگالی اتصالات عرضی، سختی افزایش پیدا می‌کند [۱۸]. نتایج حاصل از سختی سامانه پیونده



شکل ۱۱ نمونه‌های قبل متورم‌سازی (A) و بعد از متورم‌سازی (B) در غلظت ۰/۰۵٪
Figure 11. Pre-swelling (A) and post-swelling (B) samples at a concentration of %0.05

تعیین گردید. سپس نمونه به مدت ۲ ساعت در آن در دمای ۱۰۰ °C قرار گرفت تا حلال آن خارج شود و در مرحله بعد مجدداً نمونه خشک شده توزین و نتایج ثبت گردید. کسر حجمی و چگالی اتصالات عرضی با استفاده از نتایج آزمون تورم و معادله فلوری-رنر در معادله ۳ محاسبه شدند [۱۸]. V_e چگالی اتصال عرضی، M_c وزن مولکولی بین نقاط اتصالات عرضی، 2ρ چگالی پلیمر، V_2 کسر حجمی و V_s جرم حجمی حلال است.

(معادله ۳)

$$V_e = -(\ln(1 - V_2) + V_2 + xV_2^2) / V_s (V_2^{1/3} - V_2 / 2) = \rho / M_c$$

مقادیر وزنی به‌دست آمده از آزمون تورم برای نمونه‌ها در جدول ۴ آورده شده است.

نشان داد که تتراسایکلین به‌دلیل درگیری بیشتر با عامل پخت و افزایش در ایزوسیانات واکنش نداده، چگالی اتصالات عرضی در آن کاهش یافته و در نتیجه سختی آن می‌یابد. در حضور اگزالیک‌اسید ایزوسیانات کمتری درگیر می‌شود و چگالی اتصالات عرضی کمتر کاهش پیدا می‌کند. مالئیک‌اسید نیز به‌دلیل فعالیت پایین، کمتر با ایزوسیانات واکنش داده و در نتیجه ایزوسیانات بیشتری با پیش‌پلیمر وارد واکنش می‌شود که باعث افزایش در سختی می‌شود.

در مرحله بعد، از نمونه‌ها آزمون تورم (Swelling) گرفته شد. آزمون تورم برای نمونه‌های سامانه پیونده در حلال تولوئن و در دمای ۲۵ °C انجام شد. برای انجام آزمون تورم، چهار نمونه سامانه پیونده، نمونه بدون تأخیرانداز (S-۱)، تتراسایکلین (TC-۰۱) و اگزالیک‌اسید (OX-۰۱) و مالئیک‌اسید (MA-۰۱) در یک غلظت (۰/۰۵٪)

جدول ۴ نتایج حاصل از آزمون تورم نمونه‌های سامانه پیونده و سختی هرکدام از آن‌ها

Table 4. The results of the swelling test of the samples of the binder system and the hardness of each of them

Sample Code	Initial weight of sample (g)	Equilibrium Weight of sample (g)	Weight of dried sample (g)	Hardness		(Mc)Molecular weight between crosslink (g.mol ⁻¹)	CLD (μ) (mol/cm ³) ($10^4 \times$)	Volume fraction (v)
				0.05%	0.01%			
S-1	3.14	4.21	3.36	15	15	6620	1.66	0.198
TC-01	3.14	5.14	3.85	5	5	6831	1.32	0.175
OX-01	3.14	4.65	3.63	7	8	6815	1.46	0.181
MA-01	3.14	4.48	3.32	11	11	6821	1.58	0.181

۴ نتیجه گیری

در این پژوهش اثر سه ماده تتراسایکلین، اگزالیکاسید و مالئیکاسید در سامانه پیونده پلی یورتان به عنوان تأخیر انداز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شیمی رنولوژی نشان داد که به طور کلی در غلظت ۰/۰۵٪ بهترین عملکرد از تأخیر اندازها مشاهده می شود و در بین این سه به ترتیب تتراسایکلین با حدود ۵۴٪، اگزالیکاسید با حدود ۴۸٪ و مالئیکاسید با حدود ۴۷٪ بیشترین میزان کاهش در افزایش گرانیروی یعنی کنترل بهتر واکنش های منجر به افزایش گرانیروی (افزایش وزن مولکولی/ تشکیل اتصالات عرضی) را داشته است. تتراسایکلین با سازوکار متفاوتی با اسید اگزالیک و اسید مالئیک تأثیر مطلوب تری بر گرانیروی نشان داد. اگزالیکاسید به دلیل قدرت اسیدی بیشتر نسبت به مالئیکاسید سرعت افزایش را بیشتر کاهش داده؛ هر چند سازوکار مشابهی با اسید مالئیک دارد. این اسیدها با عامل پخت واکنش داده و واکنش پخت (تشکیل یورتان) را به تأخیر می اندازند. بررسی طیف های FT-IR درجا نشان داد شدت قله ایزوسیانات بعد از گذشت ۹۰/۶۰ دقیقه کاهش بیشتری پیدا کرده است. تتراسایکلین نیز با عامل پخت وارد واکنش شده و با محصول متفاوتی با اسیدها گرانیروی را کاهش می دهد. افزودن ۰/۰۵٪ از تتراسایکلین به سامانه پیونده منجر به کاهش حدود ۲۰٪ چگالی اتصالات عرضی شده که نشان دهنده عملکرد بهتر این ماده به عنوان تأخیر انداز واکنش است.

با توجه به نتایج حاصل از آزمون تورم، اسید مالئیک با چگالی اتصالات عرضی بیشتر، کمترین تورم را دارد که ناشی از واکنش پذیری پایین این اسید و عدم درگیری زیاد با عامل پخت است. در حضور تتراسایکلین ایزوسیانات های واکنش نداده افزایش پیدا می کنند که منجر به پایین آمدن چگالی اتصالات عرضی و افزایش تورم می شود. اسید اگزالیک نیز نسبت به اسید مالئیک با فعالیت بیشتر باعث درگیر شدن ایزوسیانات های بیشتری شده که تورم بیشتری نسبت به اسید مالئیک نشان می دهد. به عبارت دیگر افزودن ۰/۰۵٪ از تتراسایکلین به سامانه پیونده منجر به کاهش حدود ۲۰٪ چگالی اتصالات عرضی شده که نشان دهنده عملکرد بهتر این ماده به عنوان تأخیر انداز واکنش است. این نتایج با نتایج حاصل از سختی هم خوانی دارد.

۳-۵ مقایسه بین سه تأخیر انداز پلیمری شدن پلی یورتان

با توجه به نتایج حاصل از شیمی رنولوژی و خواص فیزیکی نمونه ها، مقایسه ای کلی می توان بین سه تأخیر انداز، تتراسایکلین، اگزالیکاسید و مالئیکاسید انجام داد. نتایج حاصل از گرانیروی در عدم حضور عامل پخت (اثر فیزیکی) نشان داد که تأثیر این مواد کم است. زیرا هیچ برهم کنش شیمیایی در محیط واکنش رخ نمی دهد. با اضافه کردن عامل پخت، با توجه به نوع ساختار شیمیایی تأخیر اندازها، واکنش شیمیایی در محیط واکنش رخ می دهد که منجر به مسدود کردن عامل پخت شده و از واکنش بین گروه هیدروکسیل رزین HTPB با گروه ایزوسیانات عامل پخت TDI (واکنش تشکیل یورتان) ممانعت به عمل می آید. تتراسایکلین با توجه به ساختاری که دارد و گروه های عاملی موجود در آن، بیشتر درگیر با عامل پخت TDI شده و تشکیل پلی یورتان را بیشتر به تأخیر می اندازد و در نتیجه گرانیروی سامانه پیونده را بیشتر کاهش می دهد. در سامانه پیونده پخت شده با تتراسایکلین، به دلیل کاهش چگالی اتصالات عرضی سختی کاهش و تورم افزایش پیدا کرد. اگزالیکاسید و مالئیکاسید نیز به دلیل وجود دو گروه کربوکسیل، قابلیت مسدود کردن عامل پخت را دارند تا گرانیروی را کاهش دهند. اگزالیکاسید به دلیل قدرت اسیدی بالاتر، بیشتر درگیر با عامل پخت می شود و در نتیجه گرانیروی را نسبت به مالئیکاسید نیز بیشتر کاهش داده و باعث کاهش چگالی اتصالات عرضی و افزایش تورم نسبت به مالئیکاسید می شود. مالئیکاسید با فعالیت کمتر نسبت به تتراسایکلین و اگزالیکاسید، کمتر درگیر واکنش با عامل پخت شده که باعث افزایش گرانیروی و چگالی اتصالات عرضی می شود، در نتیجه سختی افزایش و تورم کاهش پیدا می کند.

مراجع

- [1] Hunley J., The history of solid-propellant rocketry-What we do and do not know, 35th Joint Propulsion Conference and Exhibition, 2925, 1999.
- [2] Elamin N., Abuuznien M. and Sidig B., Effect of Tetracycline in Improving Composite Propellant Pot Life, International Conference on Aerospace Sciences and Aviation Technology, 1-12, 2013.
- [3] MohammadTaghiNejad H., Kebritchi A., Niazi S. and Mombini J., Investigating the Effect of Curing Agent and Casting Temperature on Pot Life of Binder System Based on HTPB, Iranian Scientific Association of Energetic Materials, 13, 217-225, 2018.
- [4] Deylami A. and Kebritchi A., Effect of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Number-averaged Molecular Weight on Chemorheological Behavior of Polyurethane Networking, Polyolefins Journal, 10 (4), 193-206, 2023.
- [5] Sekkar V., Ambika Devi K. and Ninan K., Rheo-kinetic Evaluation on the Formation of Urethane Networks based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, Journal of Applied Polymer Science, 79, 1869-1876, 2001.
- [6] Sekkar V. and Raunija T. S. K., Issues related with pot Life Extension for Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-based Solid Propellant Binder System, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 40, 267-274, 2015.
- [7] Jawalkar S., Kurva R., Singh P. and Bhat-tacharya B., Influence of Bicurative on Processibility of Composite Propellant, Defence Science Journal, 57, 669, 2007.
- [8] Muthiah R., Manjari R., Krishnamurthy V. and Gupta B., Rheology of HTPB Propellant: Effect of Mixing Speed and Mixing Time, Defence Science Journal, 43, 167-172, 1993.
- [9] Iqbal M. M., Ch S. R., Liang W., Ali N. and Raza A., Investigating the Effect of Solid Fillers on Mechanical and Rheological Properties of Composite Propellants, International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 12, 2013.
- [10] Cucksee M. T. and Allen H. C., Extension of Pot Life of HTPB Composite Propellants by Phosphine Oxides, US Patent 3,974,004, 1976.
- [11] Cuksee M. T. and Allen H. C., Pot Life Extension of Isocyanate Cured Propellants by Aziridine Compounds, US Patent 4,019,933, 1977.
- [12] Ducote M. E., Prevention of Unwanted Cure Catalysis in Isocyanate Cured Binders, US Patent 4,597,811, 1986.
- [13] Toosi F. S., Shahidzadeh M. and Ramezanzadeh B., 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, 166-173, 2015.
- [14] Mahanta Abhay K., Monika G. and Pathak Devendra D., Empirical Modeling of Chemoviscosity of Hydroxy Terminated Polybutadiene-based Solid Composite Propellant Slurry, Malaysian Polymer Journal, 5, 1-16, 2010.
- [15] Sonnenschein M. F. and Koonce W., Polyurethanes, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2002.
- [16] McMurry J., Organic Chemistry, Brooks/Cole, USA, 895, 1003, 2000.
- [17] Stanzione M., Russo V., Oliviero M., Verdolotti L., Sorrentino A., Di Serio M., Tesser, R., Iannace, S. and Lavorgna, Characterization of Sustainable Polyhydroxyls, Produced from Bio-based Feedstock, and Polyurethane and Copolymer Urethane-Amide Foams, Data in Brief, 21, 269-275, 2018.
- [18] Jain S., Sekkar V. and Krishnamurthy V., Mechanical and Swelling Properties of HTPB-based Copolyurethane Networks, Journal of Applied Polymer Science, 48, 1515-1523, 1993.