

## بررسی اثر عاملیت هیدروکسیل بر خواص مکانیکی الاستومرهای

### پلی یورتانی بر پایه پلی بوتادیان با گروه هیدروکسیل انتهایی (HTPB)

منصور شهیدزاده<sup>۱\*</sup>، فواد شقایقی طوسی<sup>۲</sup>، مهوش زمانی<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، ۲ و ۳- کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۶/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۲۷)

#### چکیده

در این پژوهش، عاملیت موثر و توزیع عاملیت سه نوع رزین HTPB مشخصه‌یابی شد و سپس واکنش‌پذیری آن با عامل پخت تولوئن دی ایزو سیانات از طریق اندازه‌گیری نقطه ژل بررسی شد. نتایج به دست آمده از مطالعات نقطه ژل، نشان می‌دهد که ترتیب افزایش عاملیت موثر در سه نمونه رزین به صورت  $HTPB3 < HTPB1 < HTPB2$  است. سپس الاستومرهای پلی یورتانی مربوط به هر یک از نمونه‌های HTPB تهیه و خواص آن‌ها ارزیابی شد. نتایج آزمون کشش نشان می‌دهد که با افزایش عاملیت موثر و همچنین افزایش نسبت  $CL/CE$  در رزین HTPB، میزان استحکام الاستومرهای مربوطه افزایش و کرنش کاهش می‌یابد. ترتیب افزایش کرنش الاستومرهای پلی یورتانی به صورت  $HTPB1 > HTPB3 > HTPB2$  است. همچنین نتایج حاصل از آزمون کشش با معادله مونی-ریولین مدل شد. ثابت‌های معادله مونی-ریولین نشان می‌دهد که مقدار عددی  $C_1$  برای الاستومرهای تهیه شده با  $HTPB1$ ،  $HTPB3$  بیشتر از  $HTPB2$  است که منجر عاملیت موثر بزرگ‌تر این دو رزین می‌شود. همچنین وجود زنجیرهای تک عاملی و یا ایجاد شاخه جانبی در رزین موجب درگیر شدن این نوع زنجیرها در شبکه الاستومری پلی یورتان شده و مقدار ثابت  $C_2$  در معادله را برای الاستومرهای بر پایه HTPB افزایش می‌دهد. در انتها رفتار ویسکوالاستیک الاستومرهای پلی یورتانی با آزمون DMA بررسی شد و نشان داد که الاستومر تهیه شده از HTPB با عاملیت کمتر، دارای مدول ذخیره کمتر و فاکتور اتلاف بیشتر است.

واژه‌های کلیدی: HTPB، پلی یورتان، نقطه ژل شدن، خواص مکانیکی، معادله مونی-ریولین.

## Influence of the Hydroxyl Functionality on the Mechanical Properties of Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) based Polyurethane Elastomers

M. Shahidzadeh\*, F. Shaghayeghi Toosi, M. Zamani

Maleke Ashtar University of Technology – Tehran

(Received: 9/2/2015, Accepted: 12/19/2015)

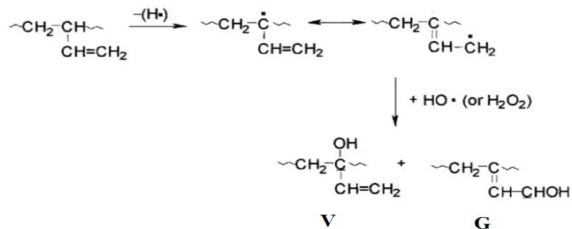
#### Abstract

In this research, effective functionality and functionality distribution of three types of HTPB sample are characterized and their reactions with toluene diisocyanate (TDI) have been investigated through the gel point measurement. On the basis of gel point studies concerning the formation of polyurethane networks, the results showed that the effective functionality of three types of prepolymers increases in order  $HTPB1 > HTPB2 > HTPB3$ . Then, polyurethane elastomers of three HTPB samples have been prepared and the tensile test has been performed. It was found that by increasing the effective functionality and  $CL/CE$  ratio of HTPB samples, the tensile of corresponding polyurethane elastomer is increased while its strain is decreased. The results of tensile test have been modeled with Mooney-Rivlin equation. Experimental data for Mooney-Rivlin constants were found and have shown that the  $C_1$  value of Money-Rivlin equation for polyurethane elastomers based on HTPB1 and HTPB3 are greater than those based on HTPB2. Furthermore, it was found that trapped entanglements and more side chain in HTPB2 resin can be responsible for the high value of  $C_2$  in Money-Rivlin equation. Also viscoelastic properties of three types of elastomers are studied and have shown that the less functionality of HTPB samples give lower storage modulus and higher loss factor for corresponding polyurethane elastomers.

**Keywords:** HTPB, Polyurethane, Gel Point, Mechanical Properties, Mooney-Rivlin Equation.

## ۱- مقدمه

در طی پلیمریزاسیون رادیکالی HTPB، علاوه بر هیدروکسیل انتهایی که به نام هیدروکسیل H نام گذاری می‌شود، دو نوع هیدروکسیل نوع اول دیگر نیز در طی باز آرای ساختار رادیکالی زنجیرهای پلیمری در حال گسترش تولید می‌شود (شکل ۲). این هیدروکسیل ها به نام هیدروکسیل های نوع G و V نام گذاری می‌شوند.



شکل ۲- نحوه ایجاد هیدروکسیل G و V در پلیمریزاسیون رادیکالی HTPB.

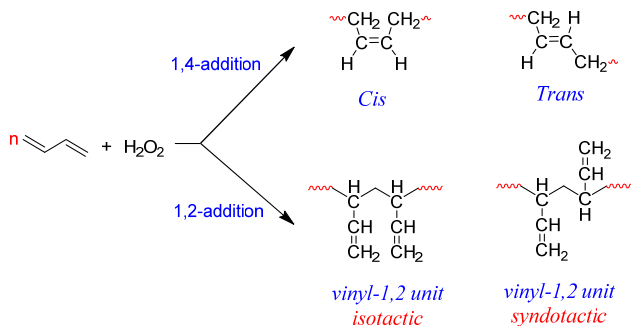
پیش پلیمر HTPB با عوامل پخت دی ایزوسیاناتی واکنش داده و الاستومرهای پلی یورتانی را تولید می‌کند. خواص این شبکه‌های پلی یورتانی از طریق نسبت استوکیومتری ایزوسیانات به هیدروکسیل، وزن اکی والان عامل پخت، توزیع نوع عاملیت هیدروکسیل در پلی‌ال، میزان نسبت تری‌ال به دی‌ال و میزان پیشرفت واکنش پخت تنظیم می‌شود و با کنترل آن‌ها می‌توان خواص مکانیکی و حرارتی مناسب و مطلوب و تأمین‌کننده الزامات کاربری پلی‌یورتان را فراهم کرد [۱۱-۱۰].

در تهیه الاستومرهای پلی یورتانی بر پایه HTPB، زنجیرهای پلیمری HTPB با عاملیت برابر با ۲ به صورت زنجیر افزاینده و زنجیرهای با عاملیت بزرگ‌تر از ۲، به عنوان شبکه‌کننده ماکرومولکولی در فرمول‌بندی الاستومر وارد می‌شود. حضور زنجیرهای پلیمری با عاملیت بزرگ‌تر از ۲ در فرمولاسیون الاستومر پلی یورتان، موجب افزایش تراکم اتصالات عرضی در شبکه شده و خواص مکانیکی آن را تقویت می‌کند و منتهی به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای Tg پلیمر می‌شود. چون بخش مهمی از خواص نهایی پلی یورتان بر پایه HTPB به وسیله ساختار شیمیایی پیش پلیمر کنترل می‌شود، لذا کنترل شرایط سنتز رزین HTPB برای تنظیم مقدار و توزیع جرم مولکولی و عاملیت پیش پلیمر برای تولیدکنندگان رزین HTPB از اهمیت زیادی برخوردار است.

در این تحقیق، برای بررسی اثر ریز ساختار، نوع عاملیت، مقدار و توزیع عاملیت رزین HTPB بر خواص مکانیکی و حرارتی پلی یورتان‌های مربوطه؛ ابتدا سه نمونه رزین HTPB رادیکالی مختلف برای تعیین مقدار عدد هیدروکسیل، نوع هیدروکسیل، میانگین عاملیت هیدروکسیل و توزیع عاملیت هیدروکسیل، مشخصه‌یابی شد و سپس اثر عاملیت و توزیع عاملیت رزین‌های HTPB برای تهیه بایندهای پلی‌یورتانی در طی دو مرحله بررسی شد. در مرحله اول، اثر عاملیت و توزیع عاملیت رزین HTPB بر نقطه ژل شدن واکنش HTPB با تولوئن دی ایزوسیانات بررسی شد و در مرحله دوم خواص مکانیکی و ویسکوالاستیک الاستومرهای پلی یورتانی هر یک از سه نمونه رزین HTPB اندازه‌گیری شد و ارتباط بین ساختار شیمیایی رزین‌ها و خواص پلی یورتان‌های بر پایه آن‌ها مشخص شدند.

پلی بوتادی‌ان با گروه هیدروکسیل انتهایی<sup>۱</sup> یا HTPB، یک پلیمر با گروه عاملی انتهایی و ساختار هیدروکربنی غیراشباع است و به عنوان باینده در پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی استفاده می‌شود تا ذرات جامد پیشرانده را در کنار هم نگه دارد [۴-۱].

رزین HTPB، از طریق پلیمریزاسیون افزایشی رادیکالی و یا آنیونی مونومر بوتادی‌ان سنتز می‌شود و ریز ساختار شیمیایی، جرم مولکولی، نوع و مقدار عاملیت گروه هیدروکسیل در رزین کاملاً وابسته به نوع فرایند مورد استفاده در سنتز آن است. در فرایند پلیمریزاسیون آنیونی، افزایش ۲،۱ که منتهی به ایجاد گروه وینیل در ساختار زنجیر HTPB می‌شود شیوه غالب افزایش بوده و ریز ساختار HTPB آنیونی شامل ۷۰٪ وینیل و ۳۰٪ سیس و ترانس است. دمای انتقال شیشه‌ای HTPB آنیونی بر حسب میزان وینیل آن در محدوده ۴۰-۰°C است. بر عکس در فرایند رادیکالی تولید رزین HTPB، شیوه افزایش ۴،۱ غالب بوده و توزیع جرم مولکولی آن پهن‌تر و مقدار ایزومر وینیل در ریز ساختار آن کمتر و حدوداً بین ۳۰-۲۰٪ است که موجب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای آن تا ۷۰-۰°C می‌شود [۸]. شکل (۱) ریز ساختار سیس، ترانس و وینیل را در زنجیر پلی بوتادی‌ان نشان می‌دهد. معمولاً رزین HTPB که به عنوان باینده در پیشرانده‌های جامد استفاده می‌شود دارای ریز ساختار غیراشباع ۲۰٪ سیس، ۶۰٪ ترانس و ۲۰٪ وینیل است [۸-۳].



شکل ۱- فرم های ایزومری ایجاد شده در حین سنتز HTPB.

عامل مهم دیگری که منتهی به خواص متفاوت رزین‌های HTPB می‌شود، عاملیت هیدروکسیل در زنجیر پلیمری است. پلیمریزاسیون بوتادی‌ان در حضور کاتالیست‌های آنیونی منتهی به HTPB آنیونی می‌شود که عاملیت هیدروکسیل آن نزدیک به ۲ است. ولی در پلیمریزاسیون رادیکالی بوتادی‌ان در حضور آب اکسیژنه، به علت وقوع واکنش‌های انتقال زنجیر و جفت شدن رادیکال‌ها، عاملیت رزین HTPB بزرگ‌تر از ۲ شده و در محدوده بین ۲/۱ تا ۲/۶ قرار می‌گیرد و در نتیجه امکان استفاده از آن به عنوان باینده را در پیشرانده فراهم می‌کند [۹].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از سه نمونه HTPB تهیه شده به روش پلیمریزاسیون رادیکالی (تولید داخل) به عنوان پیش پلیمر مورد استفاده قرار گرفت. عامل پخت ایزوسیاناتی تولون دی ایزوسیانات (TDI)، کاتالیست دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL) و ۳، ۵ دی نیترو بنزوئیل کلرید از شرکت مرک خریداری شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

در این فعالیت تحقیقاتی جهت ثبت طیف  $^1\text{H-NMR}$  از دستگاه 400MHz مدل بروکر استفاده شد. همچنین جهت اندازه گیری جرم مولکولی از کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) استفاده شد در این روش از دستگاه مدل Perkin Elmer، دکتور RI، ستون PL gel mixed bed و حلال THF با سرعت جریان 1ml/min استفاده شد. همچنین کالیبراسیون دستگاه با استفاده از استاندارد پلی استیرن انجام شد. اندازه گیری آزمون کشش و تهیه نمونه دمبل بر اساس استاندارد ASTM D 412 و با استفاده از دستگاه مدل HIWA 200 انجام شد. همچنین جهت اندازه گیری گرانیوی از دستگاه ویسکومتر بروکفیلد مدل RVT استفاده شد.

### ۲-۳- اندازه گیری عدد هیدروکسیل رزین

عدد هیدروکسیل به صورت مقدار میلی گرم پتاسیم هیدروکسید لازم برای خنثی سازی اسید استیک حاصل از استیلاسیون یک گرم پلی ال حاوی گروه هیدروکسیل آزاد، تعریف می شود. مقدار عدد هیدروکسیل نمونه ها با استفاده از روش استیلاسیون و با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد [۱۲].

$$\text{OH. No} = \frac{(V_B - V_S) \times N \times 56.1}{m} \quad (1)$$

OH. No: عدد هیدروکسیل (mg KOH/g resin)؛  $V_S$ : میلی لیتر محلول پتاس الکی برای تیتر نمونه اصلی؛  $V_B$ : میلی لیتر محلول پتاس الکی برای تیتر نمونه شاهد، N: نرمالیتته محلول پتاس الکی، ۵۶/۱ گرم مولکولی پتاسیم هیدروکسید و m: جرم دقیق پلی ال (g) است.

### ۲-۴- اندازه گیری زمان ژل شدن در پلی یورتان های بر پایه HTPB

تغییرات گرانیوی بر حسب زمان در واکنش پخت سه نمونه HTPB با تولون دی ایزوسیانات TDI و ایزوفرن دی ایزوسیانات IPDI در حضور کاتالیست DBTDL با استفاده دستگاه ویسکومتر بروکفیلد اندازه گیری شد و سپس با استفاده از نمودارهای گرانیوی- زمان، زمان ژل شدن هر یک از سه نمونه HTPB با عامل پخت TDI اندازه گیری شد. میزان پیشرفت واکنش در نقطه ژل با استفاده از تیتراسیون معکوس دی بوتیل آمین با اسید کلریدریک انجام شد.

### ۲-۵- تهیه نمونه های پخت شده پلی یورتانی

در راکتور شیشه ای مجهز به همزن مکانیکی و کاملاً خشک و مجهز به ورودی گاز نیتروژن، ابتدا ۱۵ گرم پیش پلیمر HTPB به مدت ۴۵ دقیقه الی یک ساعت تحت دما ۸۰ درجه سلسیوس خشک می شود تا رطوبت آن حذف شود. سپس دمای راکتور در ۶۰ درجه سلسیوس تثبیت شد. مقدار وزنی ایزوسیانات متناسب با نسبت استوکیومتری به دقت توزین و به راکتور حاوی پیش پلیمر اضافه شد، حدود ۵ دقیقه اجازه می دهیم تا پلی ال و ایزوسیانات کاملاً با هم مخلوط شوند و در نهایت کاتالیست دی بوتیل تین دی لورات به آن اضافه شد و به مدت ۱ دقیقه در راکتور هم زده شد. در مرحله پایانی برای تهیه ورق های پلی یورتانی، مخلوط در یک قالب تفلونی ریخته گری شد و قالب به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا مراحل پخت پلی یورتان تکمیل گردد.

### ۲-۶- اندازه گیری سختی و جرم حجمی نمونه های پلی یورتان

تعیین میزان سختی نمونه مطابق دستورالعمل DIN ۵۳۵۰۴ انجام شد. قطعاتی که برای اندازه گیری Shore A مورد استفاده قرار می گیرند دارای حداقل ۳mm پهنا، حداکثر ۶mm ضخامت و دارای سطحی صاف و تخت هستند. این آزمون بر روی نقاطی از نمونه انجام می گیرد که تحت تنش های مکانیکی نباشد. سختی و جرم حجمی نمونه های پخت شده پلی یورتانی در جدول (۱) نشان داده شده است. اندازه گیری جرم حجمی نمونه های الاستومر با استفاده از روش غوطه وری ارشمیدوس و با استفاده از استاندارد ASTM D79208 انجام شد.

جدول ۱- جرم حجمی و سختی نمونه های پخت شده پلی یورتانی.

جرم حجمی ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	سختی (shore A)	نمونه پلی یورتان
۰/۹۲۱	۲۲	HTPB1-TDI
۰/۹۱۶	۱۶	HTPB2-TDI
۰/۹۲۵	۳۰	HTPB3-TDI

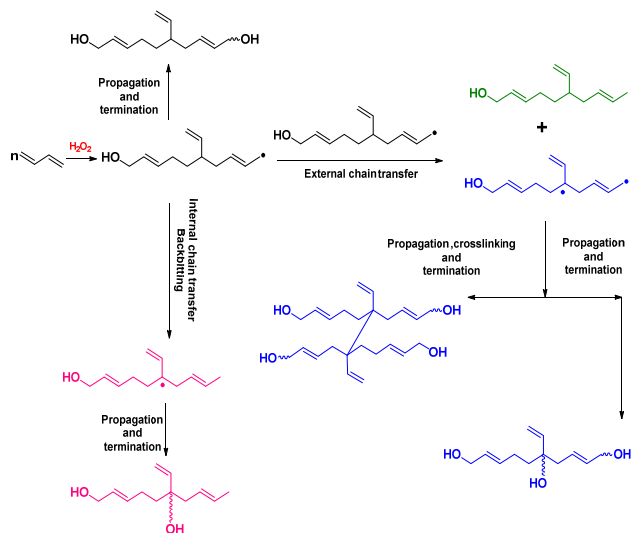
## ۳- نتایج بحث

### ۳-۱- مشخصه یابی نمونه های مختلف رزین HTPB

ریز ساختار سیس/ترانس/وینیل نمونه های HTPB: ریز ساختار سیس، ترانس و وینیل از طریق طیف سنجی FTIR،  $^{13}\text{NMR}$  و  $^1\text{H-NMR}$  قابل اندازه گیری است [۱۴-۱۳]. جدول (۲) نتایج اندازه گیری ریز ساختار رزین HTPB را با استفاده از  $^1\text{H-NMR}$  نشان می دهد.

ریز ساختار پلیمر بوتادی ان به طور مستقیم تأثیری بر خواص مکانیکی پلی اورتان های بر پایه رزین HTPB ندارد ولی توزیع ایزومرهای سیس، ترانس و وینیل دمای انتقال شیشه ای رزین را کنترل کرده و به طور غیرمستقیم خواص مکانیکی پلی یورتان بر پایه HTPB را تغییر

انتقال زنجیر بین مولکولی و درون مولکولی همچنین ایجاد شبکه عرضی بین پلیمرهای در حال رشد در مرحله انتشار، زنجیرهای پلی بوتادی-ان با شاخه جانبی تولید می‌شوند که منتهی به زنجیرهای HTPB با عاملیت بزرگ‌تر از دو در نمونه پلیمری می‌شود (شکل ۲). نتیجه رزین HTPB رادیکالی علاوه بر زنجیرهای دو عاملی، دارای زنجیرهای چند عاملی نیز است و لذا در مجموع عاملیت HTPB بزرگ‌تر از ۲ خواهد بود (شکل ۳).



شکل ۳- ایجاد عاملیت‌های بزرگ‌تر از ۲ در طی فرایند انتقال زنجیر و شبکه‌ای شدن در پلیمریزاسیون رادیکالی بوتادی-ان.

می‌دهد. لذا با توجه به نزدیک بودن توزیع ریز ساختار در این سه نمونه از HTPB، می‌توان انتظار داشت که خواص مکانیکی الاستومرهای پلی یورتانی این سه نمونه بعد از دمای انتقال شیشه‌ای، مستقل از توزیع ریز ساختار پلیمر HTPB بوده و عوامل مهم و تعیین کننده در تفاوت رفتار این سه نمونه، میزان عاملیت، نوع و توزیع عاملیت هیدروکسیل در زنجیرهای رزین HTPB باشد.

مقدار عدد هیدروکسیل، گرانروی ظاهری نمونه‌های HTPB و ساختار پیش پلیمر HTPB به نحوه سنتز آن بستگی دارد نمونه‌هایی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تهیه شده‌اند. سه مشخصه عدد هیدروکسیل، گرانروی و جرم حجمی رزین، برای برآورد نسبت‌های استوکیومتری در فرمول‌بندی و فرایندپذیری در سنتز پلی یورتان استفاده می‌شود. عدد هیدروکسیل برآوردی از محتوای هیدروکسیل در رزین مورد استفاده است. در یک رزین با ساختار خطی عدد هیدروکسیل رابطه معکوس با جرم مولکولی دارد. ولی در پلیمرهای با شاخه جانبی این تناسب برقرار نبوده و ممکن است علیرغم یکسان بودن عدد هیدروکسیل در سه نمونه مختلف، جرم مولکولی و توزیع عاملیت متفاوتی وجود داشته باشد. اندازه‌گیری گرانروی سه نمونه موید این تفاوت است. (جدول ۳)

#### عاملیت متوسط وزنی و عددی نمونه‌های HTPB به روش

کروماتوگرافی ژل تراوا: سنتز رزین HTPB از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی برای حصول به جرم مولکولی متوسط بین ۲۵۰۰ تا ۶۰۰۰ مستلزم استفاده از آغازگر آب اکسیژنه است. در تحت این شرایط، علاوه بر زنجیرهای پلی بوتادی-انی دو عاملی، به علت وقوع رخدادهای

جدول ۲- توزیع ریز ساختار HTPB با استفاده از  $^1\text{H-NMR}$ .

مرجع	روش اندازه‌گیری	HTPB3	HTPB2	HTPB1	نمونه رزین توزیع ریز ساختار	
					ترانس	ریز ساختار (%)
[۷ و ۱۴]	$^1\text{H-NMR}$	۶۷	۶۷/۲۳	۶۶/۲۲	سیس	
	$^1\text{H-NMR}$	۲۰/۰۲	۱۹/۸۴	۲۰/۹۲	وینیل	
	$^1\text{H-NMR}$	۱۲/۹۸	۱۲/۹۳	۱۲/۸۶		

جدول ۳- تعیین مشخصه‌های فنی نمونه‌های HTPB.

روش اندازه‌گیری	HTPB3	HTPB2	HTPB1	نمونه مشخصه
استیلاسیون	۰/۶۴	۰/۶۳	۰/۶۷	ارزش هیدروکسیل ( $\text{meq/g}$ )
استیلاسیون	۳۵/۹۰	۳۵/۳۴	۳۷/۵۸	عدد هیدروکسیل ( $\text{mg KOH/g}$ )
ویسکومتری	۶۸۰۰	۶۷۵۰	۷۱۲۰	گرانروی (cP)
پیکنومتر	۰/۸۷۲۱	۰/۸۷۷۸	۰/۸۷۶۶	جرم حجمی

مقدار  $\bar{f}_n$  و کاهش نسبت  $\bar{f}_w/\bar{f}_n$  می‌شود.

### توزیع عاملیت هیدروکسیل در نمونه‌های HTPB با استفاده

شناسایی دوگانه در GPC: یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های رزین HTPB، توزیع عاملیت هیدروکسیل است لذا برای تأیید نتایج فوق و بررسی تأثیر توزیع عاملیت در خواص الاستومرهای پلی یورتانی بر پایه HTPB، توزیع عاملیت هیدروکسیل نمونه‌های ۱ و ۲ با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوا اندازه‌گیری شد. چون رزین HTPB در ناحیه UV فاقد جذب است، اندازه‌گیری آن از طریق کروماتوگرافی GPC با آشکارگر UV امکان‌پذیر نیست لذا برای تبدیل این رزین به یک نمونه قابل جذب در ناحیه UV، ابتدا مشتق‌های ۳، ۵ دی نیترو بنزوات نمونه‌های HTPB تهیه شد (شکل ۴). در این مشتق‌ها میزان جذب هر زنجیر متناسب با گروه‌های بنزنی استخلاف شده در زنجیر و یا به عبارتی متناسب با گروه‌های هیدروکسیلی است که در واکنش استری شدن مشارکت داشته‌اند.

با تلفیق نتایج حاصل از اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل و نتایج حاصل از تفاوت جذب HTPB و مشتقات بنزواتی آن در دو آشکارگر IR و UV، می‌توان توزیع عاملیت هیدروکسیل را در بازه‌های مختلف جرم مولکولی اندازه‌گیری کرد [۱۶-۱۵]. (شکل ۵) نمودار توزیع عاملیت و درصد جمعی زنجیرهای با عاملیت متفاوت را برای رزین‌های HTPB1 و HTPB2 نشان می‌دهد.

همچنین جدول (۵)، نتایج اندازه‌گیری توزیع عاملیت را برای زنجیرهای با عاملیت  $f < 1$ ،  $f > 1$  و  $f > 3$  در دو نمونه از رزین نشان می‌دهد. درصد کسر وزنی زنجیرهای با عاملیت کوچک‌تر از ۳ در رزین HTPB2 بیشتر از رزین HTPB1 است و برعکس مقدار کسر وزنی زنجیرهای با عاملیت بزرگ‌تر از ۳ در رزین HTPB1 بزرگ‌تر از HTPB2 است. کسر وزنی رزین‌های با عاملیت  $f > 1$  و  $f > 3$  نشان‌دهنده بزرگ مولکول‌های زنجیر افزاینده و کسر وزنی زنجیرهای با عاملیت  $f > 3$  نشان‌دهنده بزرگ مولکول‌های شبکه‌کننده است. در جدول (۵)، اثر این توزیع عاملیت با مقدار نسبت CL/CE مشخص شده است، که بیان‌کننده نسب بزرگ مولکول‌های شبکه‌کننده به زنجیر افزاینده است. مقدار بزرگ‌تر این نسبت در رزین HTPB، موجب کاهش زمان ژل شدن خواهد شد. این نتایج با مقدار  $f_w/\bar{f}_n$  پیش‌بینی‌شده در جدول (۴)، هماهنگ است و تراکم عاملیت هیدروکسیل را در جرم مولکولی کوچک‌تر از ۴۰۰۰ در رزین HTPB1 نشان می‌دهد.

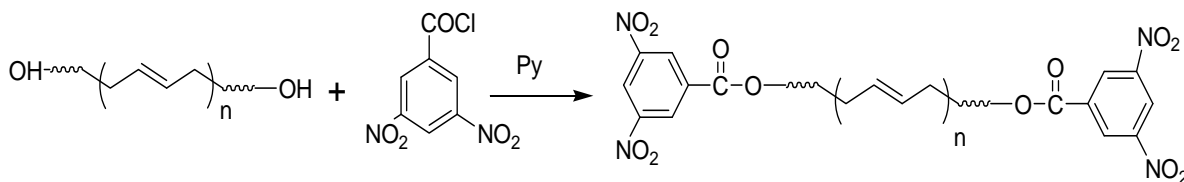
محتوای کلی هیدروکسیل نمونه از طریق اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل مشخص می‌شود و از طرف دیگر کروماتوگرافی ژل تراوا اطلاعاتی مهمی در ارتباط با جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی رزین‌های HTPB در اختیار قرار می‌دهد. با تلفیق نتایج حاصل از اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل و نتایج حاصل از اندازه‌گیری جرم مولکولی می‌توان میزان متوسط وزنی و عددی عاملیت HTPB را مقایسه کرد. بر طبق مطالعات انجام شده هرچه جرم‌های مولکولی سنگین‌تر در یک پلیمر بیشتر باشد، میزان عاملیت در زنجیر پلیمر افزایش می‌یابد [۱۴-۱۱]. همچنین جدول (۴) نتایج اندازه‌گیری جرم مولکولی، توزیع جرم مولکولی و عاملیت سه پلیمر را نشان می‌دهد.

### جدول ۴- جرم مولکولی سه نمونه پلیمر و شاخص پراکندگی جرم

مولکولی و نسبت شاخص توزیع عاملیت در زنجیر  $f_w/\bar{f}_n$ .

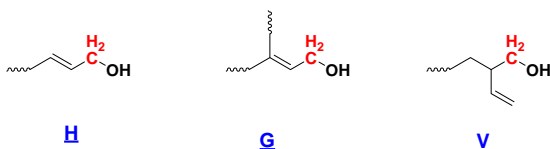
نمونه	HTPB1	HTPB2	HTPB3
$\bar{M}_n$	۲۱۵۰	۲۰۲۰	۲۳۱۵
$\bar{M}_w$	۴۹۵۰	۵۰۱۶	۴۹۳۲
$\bar{M}_z$	۱۰۲۰۰	۱۳۰۵۳	۹۷۹۹
$PDI(M_w/M_n)$	۲/۳	۲/۴۸	۲/۱۳
$PDI(M_z/M_w)$	۲/۰۶	۲/۶	۱/۹۸
$(\text{meq/g}) \text{OH.V}$	۰/۶۷	۰/۶۳	۰/۶۴
$\text{Eqw} = 1000/\text{OH.V}$	۱۴۹۲/۵۳	۱۵۸۷/۳۱	۱۵۶۲/۵۰
$\bar{f}_w = \frac{M_w}{Eqw}$	۳/۲۹	۳/۲۱	۳/۱۵
$\bar{f}_n = \frac{M_n}{Eqw}$	۱/۴۵	۱/۳۷	۱/۵۳
$\bar{f}_w/\bar{f}_n$	۲/۲۶	۲/۳۴	۲/۰۶

$f_w$  و  $f_n$  به ترتیب، نشان‌دهنده میانگین عاملیت هیدروکسیل در جرم‌های مولکولی کوچک و سنگین از رزین است و نسبت  $f_w/\bar{f}_n$  بیان‌گر شاخص پراکندگی عاملیت در رزین HTPB است و بزرگی آن نشان‌دهنده عاملیت بیشتر در جرم‌های مولکولی سنگین و عاملیت کمتر در جرم‌های سبک است. داده‌های حاصل از کروماتوگرام GPC نشان می‌دهد که برای سه نمونه رزین ترتیب افزایش  $\bar{f}_w/\bar{f}_n$  به صورت  $\text{HTPB2} > \text{HTPB1} > \text{HTPB3}$  است. لذا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در پیش‌پلیمر HTPB2 عاملیت هیدروکسیل با افزایش جرم مولکولی افزایش می‌یابد ولی در نمونه‌های HTPB1 و HTPB3 زنجیرهای با جرم مولکولی کمتر، عاملیت بیشتری داشته و در نتیجه موجب افزایش

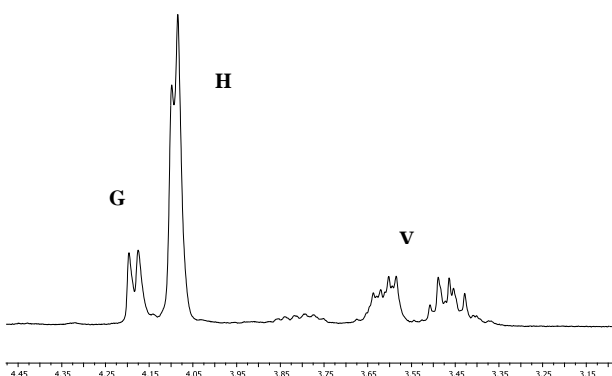


شکل ۴- سنتز مشتق جذب پذیر ۵،۳-دی نیترو بنزوات رزین HTPB در آشکارگر UV.

ایزوسیاناتی دارد. سهم هر یک از این سه نوع هیدروکسیل در پیش پلیمر به وسیله انتگرال جذب پروتون‌های گروه متیلن متصل به هیدروکسیل، در طیف  $^1\text{H NMR}$ ، محاسبه می‌گردد. در شکل (۷) طیف  $^1\text{H NMR}$  رزین HTPB در ناحیه ۳/۴-۴/۲ ppm نشان داده شده است.



شکل ۶- ساختار شیمیایی هیدروکسیل‌های نوع اول در رزین HTPB رادیکالی.



شکل ۷- بزرگ‌نمایی ناحیه ۳/۱۵-۴/۴ طیف  $^1\text{H NMR}$  پیش پلیمر HTPB.

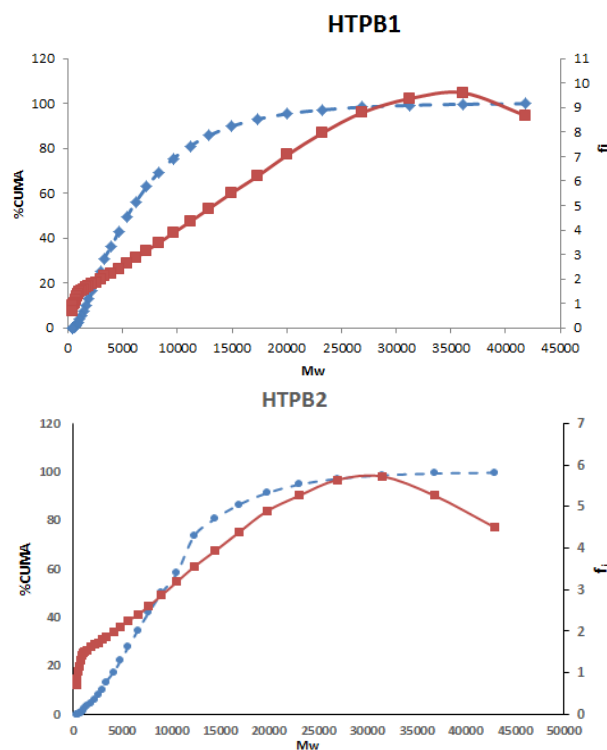
جدول ۶- توزیع نوع عاملیت هیدروکسیل در رزین HTPB.

مرجع	درصد هیدروکسیل در رزین HTPB			نمونه
	V	H	G	
[۷ و ۱۴]	۳۰/۵	۵۴	۱۵/۵	HTPB1
	۳۲	۵۳	۱۵	HTPB2
	۳۲	۵۳	۱۵/۱	HTPB3

بنابراین با توجه به واکنش پذیری بیشتر هیدروکسیل نوع G، پیش‌بینی می‌شود که ترتیب واکنش پذیری این سه نوع رزین در واکنش با ایزوسیانات به ترتیب به صورت  $\text{HTPB1} < \text{HTPB2} < \text{HTPB3}$  باشد و رزین HTPB2 زمان ژل شدن طولانی تری نسبت به دو رزین دیگر داشته باشد.

### ۲-۳- بررسی واکنش نمونه‌های HTPB با تولوئن دی ایزوسیانات

بررسی تفاوت واکنش پذیری نمونه‌های مختلف HTPB با استفاده از زمان ژل شدن: نظریه ژل فلوری-استوک مایر میزان پیشرفت واکنش تراکمی تا مرحله بحرانی یا نقطه ژل شدن را بر اساس عاملیت واکنش دهنده‌ها بیان می‌کند [۱۹-۱۸]. سرعت واکنش تشکیل شبکه پلی یورتان بستگی به ساختار شیمیایی پلی ال، نوع هیدروکسیل در پلی ال، نوع و ساختار شیمیایی عامل پخت ایزوسیاناتی، مقدار



شکل ۵- نمودار توزیع عاملیت (منحنی پیوسته قرمز) و محور عمودی سمت راست) و درصد تجمعی پلیمرهای با عاملیت متفاوت (منحنی نقطه‌چین آبی) و محور عمودی سمت چپ) بر حسب جرم مولکولی دو نمونه HTPB.

جدول ۵- توزیع عاملیت هیدروکسیل در نمونه‌های مختلف رزین HTPB.

CL/CE*	درصد کسر وزنی با عاملیت			عاملیت نوع رزین
	$f > 3$	$3 > f > 1$	$f < 1$	
۲/۴۱	۶۵	۲۷	۸	HTPB1
۰/۶۹	۳۷	۵۳	۱۰	HTPB2
۱/۳۳	۵۲	۳۹	۹	HTPB3

\*-نسبت ماکرومولکول‌های زنجیرهای شبکه کننده به زنجیر افزاینده در رزین HTPB.

بر اساس این نتایج می‌توان استنباط کرد که شبکه پلی یورتانی بر پایه HTPB1 به علت تراکم عاملیت هیدروکسیل در جرم‌های مولکولی کوچک‌تر، دارای چگالی شبکه بیشتر خواهد بود.

### بررسی نوع عاملیت هیدروکسیل نمونه‌های HTPB با استفاده از

طیف سنجی  $^1\text{H NMR}$ : در طی پلیمریزاسیون رادیکالی بوتادی ان با آغازگر هیدروژن پراکسید، بر حسب شرایط واکنش سه نوع هیدروکسیل نوع اول H، V و G ایجاد می‌شود (شکل ۶). به دلیل متفاوت بودن ماهیت متفاوت این سه نوع هیدروکسیل، واکنش پذیری آن‌ها با ایزوسیانات متفاوت بوده و ترتیب واکنش پذیری به صورت  $\text{H} < \text{V} < \text{G}$  است [۷ و ۱۴].

تعیین مقدار گروه‌های هیدروکسیل مختلف موجود در HTPB، اهمیت زیادی در زمان ژل شدن و Pot Life مخلوط HTPB با عامل پخت دی

موثر استفاده می‌شود. برای محاسبه عاملیت موثر، ابتدا میزان NCO مصرفی در نقطه ژل به روش استاگ<sup>۱</sup> (تیتراسیون با دی بوتیل آمین) و با استفاده از معادله (۳) اندازه‌گیری شد:

$$\%NCO = \frac{4202(N_{HCl})(V_B - V_S)}{W_{sample}(1000)} \quad (2)$$

$V_B$  = میزان تیتراژ شاهد؛  $V_S$  = میزان تیتراژ نمونه؛  $N$  = نرمالیت هیدروکسیل کلریدریک؛  $W_{sample}$  وزن نمونه و  $42/0.2$  جرم مولکولی واحد ایزوسیانات است.

میزان پیشرفت واکنش به کمک معادله (۳) به دست می‌آید.

$$P = \frac{(meq\ NCO)_{t_0} - (meq\ NCO)_{t_{gel}}}{(meq\ NCO)_{t_0}} \quad (3)$$

در این معادله  $(meq\ NCO)_{t_0}$  نشان‌دهنده مقدار ایزوسیانات در ابتدا واکنش و  $(meq\ NCO)_{t_{gel}}$  نشان‌دهنده مقدار ایزوسیانات در نقطه ژل شدن است. سپس با استفاده از معادله استریکر و فرنیج<sup>۲</sup> معادله (۳) عاملیت متوسط برای هر کدام از نمونه‌ها محاسبه شد [۱۶].

$$F_E = 1 + \frac{1}{rPB2(g_E - 1)} \quad (4)$$

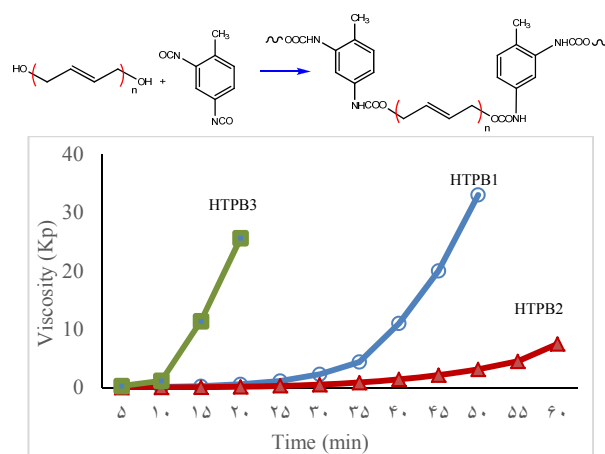
در معادله ۴،  $F_E$  عاملیت موثر رزین HTPB،  $r$  نسبت استوکیومتری ایزوسیانات به هیدروکسیل ( $\frac{NCO}{OH}$ )،  $P_B$  درصد پیشرفت واکنش در نقطه ژل شدن،  $g_E$  میانگین عاملیت ایزوسیانات در عامل پخت مورد استفاده است. جدول (۷)، میزان پیشرفت واکنش را در نقطه ژل شدن و عاملیت موثر اندازه‌گیری شده برای سه نمونه HTPB را نشان می‌دهد.

**جدول ۷-** میزان پیشرفت واکنش در نقطه ژل شدن و عاملیت موثر نمونه‌ها در واکنش HTPB با تولوئن دی ایزوسیانات.

کمیت / نمونه	NCO / OH	$g_E$	درصد پیشرفت واکنش	عاملیت موثر ( $f_c$ )
HTPB1	۱	۱/۹۸	٪۹۲	۲/۱۷
HTPB2	۱	۱/۹۸	٪۹۵	۲/۱
HTPB3	۱	۱/۹۸	٪۸۸	۲/۲۶

نتایج جدول (۷) نشان می‌دهد که ترتیب افزایش عاملیت موثر سه نمونه رزین به صورت  $HTPB3 > HTPB1 > HTPB2$  است. داده‌های حاصل از کروماتوگرام GPC نشان می‌دهد که نمونه HTPB3 دارای ماکرو مولکول سه عاملی با جرم مولکولی کوچک‌تر است و در یک زنجیر پلی یورتانی، جرم مولکولی بین اتصالات کاهش یافته و تغییر ناگهانی گرانی در مرحله پیشرفت (٪۸۸) پدیدار می‌شود. همان طور که نمودارهای تغییرات گرانی نسبت به زمان نشان می‌دهند سرعت افزایش گرانی به صورت  $HTPB3 > HTPB1 > HTPB2$  است، نمونه

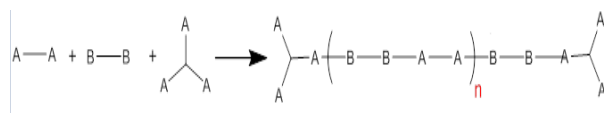
کاتالیست پخت و دمای واکنش دارد. واکنش پذیری ایزوسیانات بستگی به ساختار شیمیایی ایزوسیانات دارد و ایزوسیانات‌های آلیفاتیک واکنش پذیری کمتری نسبت به ایزوسیانات‌های آروماتیک دارند ولی با دمای واکنش و عوامل پخت یکسان، اختلاف در سرعت واکنش پلی یورتان بستگی به ساختار شیمیایی پلی ال و نوع گروه‌های هیدروکسیل پیش پلیمر و میزان نسبت CL/CE در پیش پلیمر دارد. با تشکیل شبکه سه بعدی، پدیده ژل شدن رخ می‌دهد که منتهی به افزایش ناگهانی گرانی می‌شود. نقطه ژل از محل برخورد دو خط مماس بر منحنی تغییرات گرانی بر حسب زمان اندازه‌گیری می‌شود و عاملیت موثر هر کدام از نمونه‌ها با استفاده از زمان ژل شدن توسط معادله استریکر و فرنیج تعیین می‌شود. زمان ژل شدن برای سه نمونه به ترتیب  $HTPB3 < HTPB1 < HTPB2$  است (شکل ۸).



**شکل ۸-** سنتز پلی یورتان بر پایه HTPB و مقایسه تغییرات گرانی سه نمونه HTPB پخت شده با TDI.

### بررسی عاملیت موثر با استفاده از نقطه ژل شدن

مفاهیم پایه‌ای شبکه‌ای پلیمر سه بعدی به وسیله کاروتز، فلوری و استوک مایر بنا نهاده شده است [۱۵]. اجزا یک سیستم پلیمریازسیون تراکمی شامل یک جز سه عاملی (شبکه کننده) و دو جز دو عاملی است که به شکل کلی زیر تشکیل یک شبکه سه بعدی را ایجاد می‌کند (شکل ۹).



**شکل ۹-** نمایش ایجاد شبکه در واکنش پلیمریازسیون تراکمی.

در شبکه پلی یورتان بر پایه HTPB، چون عاملیت پیش پلیمر شبکه کننده بزرگ‌تر از ۲ است لذا جز سه عاملی و شبکه کننده در شکل (۵)، زنجیرهای مولکولی با عاملیت ۳ و بالاتر از رزین HTPB است. بر اساس نظریه ژل فلوری، برای نشان دادن تأثیر پیش پلیمرهای با عاملیت بزرگ‌تر از ۲ در تشکیل شبکه پلی یورتان از محاسبات عاملیت

1- Stagg  
2- Strecker- French Equation

عاملیت پیش پلیمر، میزان کرنش آن زیادتر و میزان استحکام کششی آن کمتر می‌شود. همان طور که داده‌های جدول (۸) نشان می‌دهد، نمونه HTPB2 بیشترین پراکندگی را دارد. هرچقدر پراکندگی جرم مولکولی و عاملیت در نمونه HTPB بیشتر باشد، کرنش افزایش می‌یابد. همچنین استحکام کششی و مدول بیشتر پلی‌یورتان بر پایه HTPB1 ناشی از تراکم بیشتر عاملیت هیدروکسیل در جرم‌های مولکولی کوچک‌تر از ۴۰۰۰ در رزین HTPB است.

**جدول ۸-** نتایج حاصل از آزمون کشش برای سه نمونه پلی‌یورتان تهیه شده از نمونه‌های مختلف HTPB

کد نمونه			مشخصه
HTPB3	HTPB2	HTPB1	
۱۳	۹	۱۵	مدول اولیه <sup>۱</sup> ( $\times 10^{-2}$ MPa)
۷۶	۵۸	۷۹	استحکام کششی ( $\times 10^{-2}$ MPa)
۱۳۲	۱۵۳	۷۸	کرنش (%)
۲/۱۳	۲/۴۸	۲/۳	PDI ( $M_w/M_n$ )
۲/۰۶	۲/۳۴	۲/۲۶	$f_w/f_n$

نتایج به دست آمده از آزمون کشش را می‌توان برای ارزیابی میزان پیوندهای عرضی شیمیایی و فیزیکی با استفاده از معادله مونی-ریولین مدل کرد. معادله مونی-ریولین<sup>۲</sup> با استفاده از معادله شماره ۴ تعریف می‌شود

$$\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = C_1 + C_2 \lambda^{-1} \quad (۴)$$

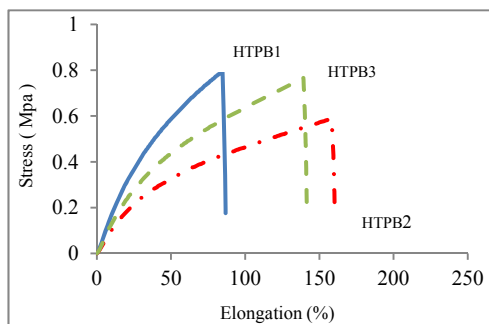
در این معادله،  $C_1$  و  $C_2$  ثابت‌های مونی-ریولین هستند.  $C_1$  برآوردی از مقدار جرم مولکولی بین اتصالات در شبکه پلیمری یا برآوردی از پیوندهای عرضی شیمیایی و یا فیزیکی دائمی است که در حین فرایند پخت در شبکه پلی‌یورتانی ایجاد می‌شود و  $C_2$  برآوردی از نقص در شبکه پلی‌یورتان است که از درگیری فیزیکی موقتی<sup>۳</sup> بین زنجیرها درگیر و یا افزایش زنجیرهای آویزان بوتادیان یک عاملی در شبکه پلیمر است (شکل ۱۱) [۲۲-۲۴]. عبارت  $\lambda$  در معادله مونی-ریولین میزان کرنش در قبال اعمال تنش مورد نظر و  $\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}$  "تنش کاهش یافته" است.

مدل کردن نتایج حاصل از آزمون کشش سه نمونه HTPB در معادله مونی-ریولین، رفتاری خطی از خود نشان می‌دهد که عرض از مبدا آن مقدار  $C_1$  و شیب هر خط مقدار  $C_2$  را نشان می‌دهد (شکل ۱۲). همچنین نتایج جدول (۷) نشان می‌دهد که ترتیب افزایش مدول و استحکام کششی برای نمونه‌های الاستومر پلی‌یورتان به صورت HTPB1 < HTPB3 < HTPB2 است که هم راستا با تغییرات عاملیت موثر در سه نمونه مختلف HTPB است.

HTPB3 دارای زمان ژل شدن کوتاه‌تری است. لذا، میزان گروه‌های هیدروکسیل موجود در جرم‌های مولکولی کوچک‌تر این پیش‌پلیمر باید بیشتر از دو نمونه دیگر باشد که موجب افزایش سرعت شبکه‌ای شدن آن و کاهش زمان لازم برای رسیدن به نقطه ژل می‌شود. در مقابل نمونه HTPB2 که دارای عاملیت موثر و مقدار CL/CE کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها است، زمان ژل شدن طولانی‌تر دارد. همچنین نتایج جدول (۳) نشان می‌دهد نمونه HTPB2 دارای  $f_w/f_n$  بزرگ‌تری نسبت به دو نمونه دیگر است و این بدان معناست که در نمونه HTPB2، زنجیرهای با عاملیت بیشتر از ۲ در جرم‌های مولکولی بزرگ‌تر است و همین موضوع موجب افزایش زمان ژل شدن پلیمر می‌شود.

### ۳-۳- بررسی خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه نمونه‌های مختلف HTPB

**ارزیابی خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB با استفاده از آزمون کشش:** به منظور ارزیابی دقیق‌تر تأثیر ساختار پیش‌پلیمر HTPB در خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های تهیه‌شده از سه نمونه HTPB، آزمون کشش برای نمونه‌های الاستومری انجام شد و نمودارهای تنش بر حسب کرنش برای سه نمونه الاستومر بر پایه HTPB به دست آمد [۱۸-۱۹]. خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌ها تابعی از ساختار پیش‌پلیمر، نوع، مقدار و توزیع عاملیت هیدروکسیل است. ساختار پیش‌پلیمر HTPB بر حسب شرایط سنتز رادیکالی، منتهی به ساختارهایی با عاملیت متفاوت می‌شود. هر چه عاملیت پیش‌پلیمر بیشتر باشد یا به عبارتی هراندازه میزان نسبت CL/CE در رزین بیشتر باشد، منجر به افزایش تراکم اتصالات عرضی می‌شود. افزایش اتصالات موجب افزایش مدول، استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول (کرنش طولی) می‌شود.

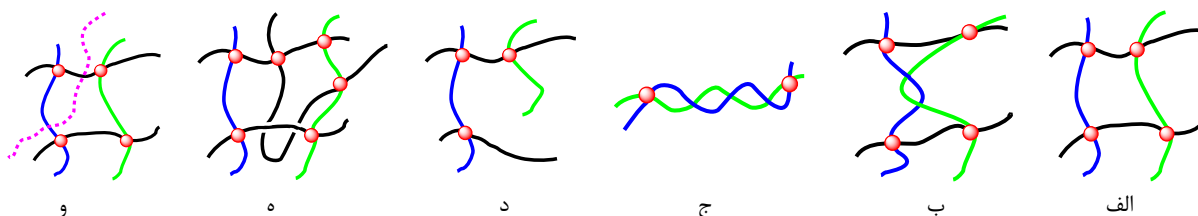


شکل ۱۰- نمودار تنش-کرنش سه نمونه الاستومر پلی‌یورتانی بر پایه HTPB.

با توجه به نمودارهای تنش-کرنش (شکل ۱۱) مشخص است که تغییرات مدول یانگ برای این سه الاستومر به صورت نمونه HTPB1 < HTPB3 < HTPB2 و همچنین میزان کرنش HTPB2 < HTPB3 < HTPB1 است. این نتایج نشان می‌دهد که ارتباط مستقیمی بین ساختار رزین (جرم مولکولی پیش‌پلیمر و عاملیت آن) و خواص مکانیکی آن وجود دارد. با افزایش شاخص پراکندگی جرم مولکولی و

1- Initial Modulus  
2- Money Rivilin  
3- Temporary Physical Entanglement





شکل ۱۱- انواع اتصالات عرضی و نقص در شبکه پلی یورتان الف - اتصالات عرضی شیمیایی ؛ ب- اتصالات عرضی فیزیکی دائمی؛ ج- اتصالات عرضی فیزیکی موقتی؛ د- نقص ناشی از بوتادیان تک عاملی در شبکه؛ ه- نقص ناشی از تشکیل حلقه در شبکه و و- نقص ناشی از درگیری زنجیر بدون عامل در شبکه.

مکانیکی پویا، یک نمونه پلیمری به طور متناوب و چرخه‌ای تغییر شکل داده و رفتار ویسکو الاستیک آن در طی تغییر دما ثابت می‌شود. چون نمونه به جای تنش و کرنش ثابت، تحت تنش و کرنش سینوسی قرار می‌گیرد از مدول یانگ کمپلکس برای توصیف رفتار تنش-کرنش آن استفاده می‌شود. مدول یانگ کمپلکس به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$E = E' + iE'' \quad (5)$$

در این معادله  $E'$  مدول ذخیره و  $E''$  مدول اتلاف است. مدول ذخیره برآوردی از انرژی ذخیره شده در طی فرایند تغییر شکل و  $E''$  یا مدول اتلاف برآوردی از تبدیل انرژی به حرارت در طی تغییر شکل چرخه‌ای است. زمان بین کاربرد تنش سینوسی و کرنش حاصله به عنوان فاز یا  $\delta$  نام گذاری می‌شود و نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره به عنوان تانژانت زاویه فاز تعریف شده و توصیف کننده رفتار ویسکو الاستیک ماده است.

بنابراین مقدار تانژانت  $\delta$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

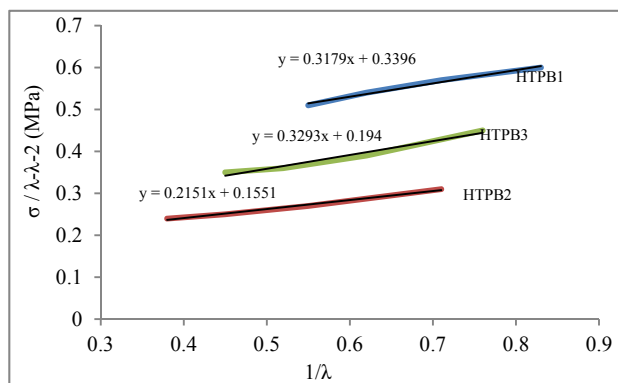
$$\tan \delta = E'' / E' \quad (6)$$

لذا بدین ترتیب سفتی یک ماده و خواص میرایی آن را می‌توان به وسیله پارامترهای فوق تعریف کرد. مدول اتلاف یا تانژانت اتلاف بیانگر توانایی یک ماده در اتلاف حرارت به صورت حرکت های زنجیرهای پلیمری است. برای ارزیابی چگالی شبکه عرضی در این سه نمونه گرمانگاشت DMA سه نمونه اندازه گیری شد. شکل (۱۳) نمودار مدول ذخیره در شبکه پلی یورتانی این سه نوع الاستومر را نشان می‌دهد.

برای ارزیابی مقدار چگالی شبکه عرضی در این سه نوع پلی یورتان الاستومر، از تفاوت مقدار مدول ذخیره در ناحیه لاستیکی (Rubbery) گرمانگاشت استفاده شد. مدول ذخیره در ناحیه الاستیک برای این سه نمونه به ترتیب  $HTPB1 < HTPB3 < HTPB2$  است این افزایش مدول مرتبط با افزایش چگالی اتصالات عرضی است. همچنین مقدار  $M_c$  آمیزه‌های پلی یورتانی را می‌توان با در دست داشتن مقادیر مدول در ناحیه الاستیک (با استفاده از نتایج آنالیز حرارتی DMTA) چگالی اتصالات عرضی و چگالی پلیمر محاسبه نمود (رابطه ۷) [۲۷-۲۵].

$$M_c = \frac{\rho}{v_e} \quad (7)$$

که مقدار  $v_e$  بر طبق نظریه الاستیسیته به صورت زیر بیان می‌شود:



شکل ۱۲- نتایج حاصل از معادله مونی- ریولین.

جدول ۹- مقایسه انواع عاملیت محاسبه شده و مقادیر ثابت معادله مونی- ریولین.

پارامتر / نمونه	$f_e$	$\bar{f}_w$	$\bar{f}_n$	$C_1$ (MPa)	$C_2$ (MPa)
HTPB1	۲/۲۶	۳/۲۹	۱/۴۵	۰/۳۴	۰/۳۲
HTPB2	۲/۱	۳/۲۱	۱/۳۷	۰/۱۶	۰/۲۱
HTPB3	۲/۱۷	۳/۱۵	۱/۵۳	۰/۱۹	۰/۳۳

همان طور که نتایج جدول (۹) نشان می‌دهد، مقدار  $C_1$  در پلی یورتان های بر پایه پیش پلیمر HTPB2 کمتر از پلی یورتان های بر پایه پیش پلیمرهای ۱ و ۳ است و بیان کننده چگالی شبکه عرضی شیمیایی کمتر در این پلی یورتان است که ناشی از مقدار بیشتر عاملیت هیدروکسیل در رزین HTPB1 و HTPB3 است. از طرف دیگر، مقدار بزرگ  $C_2$  در پلی یورتان های بر پایه پیش پلیمرهای HTPB1 و HTPB3 ناشی از نقص بیشتر ناشی از افزایش درگیری فیزیکی موقتی بین زنجیرها در شبکه پلی یورتانی این دو نوع الاستومر است به عبارتی شاخه های جانبی بزرگ در بین دو گره شبکه پلی یورتانی زیاده تر بوده و امکان درگیری فیزیکی بین آن ها و یا امکان ایجاد در شبکه پلی یورتان زیاده تر شده ( شکل ۱۱- ج- د- ه ) و در نتیجه مقدار عددی  $C_2$  افزایش می‌یابد.

ارزیابی خواص مکانیکی پلی یورتان های بر پایه HTPB با استفاده از آزمون دینامیکی- مکانیکی پویا : در مطالعات حرارتی

مورد بررسی قرار داد. نمودار فاکتور اتلاف نشان می‌دهد که با افزایش دما میزان تحرک پذیری نمونه HTPB2 بیشتر از نمونه HTPB3 و HTPB1 است. تحرک زنجیرهای پلیمری را می‌توان به شاخه‌های جانبی و گروه هیدروکسیل کمتر در زنجیرهای پلیمری نمونه HTPB2 نسبت داد. با توجه به نمودار  $\tan \delta$  در دماهای بالاتر از دمای محیط، تحرک پذیری بخش نرم در پلی یورتانهای حاصل از HTPB2 < HTPB1 < HTPB3 است. با توجه به اینکه عواملی نظیر ریز ساختار در سه رزین تقریباً یکسان است لذا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که علت تفاوت رفتار این سه رزین در مقدار نسبت CL/CE است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، خواص سه نوع رزین HTPB رادیکالی برای استفاده در پیشرانده کامپوزیتی مورد ارزیابی قرار گرفت. ابتدا ویژگی‌های سه نمونه مختلف از رزین HTPB رادیکالی از طریق اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل، کروماتوگرافی ژل تراو و اسپکتروسکوپی HNMR مشخصه یابی شد و متوسط وزنی و عددی عاملیت و توزیع عاملیت نمونه‌های رزین از طریق تلفیق نتایج عدد هیدروکسیل و اندازه‌گیری GPC محاسبه شد. همچنین عاملیت موثر هر یک از رزین‌ها از طریق پیشرفت واکنش در نقطه ژل محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که کاهش زمان ژل شدن متناسب با میزان عاملیت و توزیع عاملیت در پیش‌پلیمر HTPB است و ترتیب افزایش عاملیت موثر در این سه نوع رزین به صورت HTPB3 < HTPB1 < HTPB2 است. در مرحله بعد برای بررسی ارتباط بین توزیع عاملیت هیدروکسیل رزین HTPB بر خواص مکانیکی الاستومرها پلی یورتانی مرتبط با آن، ورق‌های پلی یورتانی از سه نمونه رزین تهیه و آزمون‌های ارزیابی خواص مکانیکی، آزمون کشش و آنالیز دینامیکی پویا، بر پلی یورتان‌های بر پایه سه نوع HTPB انجام شد. نتایج آزمون کشش با معادله مونی-ریولین مدل شد. افزایش عاملیت موثر در پیش‌پلیمر HTPB موجب زیاد شدن میزان شبکه عرضی در واحد حجم پلیمر شده و میزان ثابت  $C_1$  در معادله مونی-ریولین افزایش می‌یابد. از طرفی ایجاد انشعاب در جرم‌های مولکولی کوچک از زنجیر HTPB منجر به افزایش درگیری‌های فیزیکی موقتی بین زنجیرهای HTPB شده و مقدار  $C_2$  افزایش می‌یابد. همچنین توزیع عاملیت هیدروکسیل برای نمونه‌های HTPB1 و HTPB2 که شرایط حدی را برای خواص نشان می‌دهند، اندازه‌گیری شد که نتایج آن هماهنگ با خواص مکانیکی و حرارتی پلی یورتان‌های مربوطه در آزمون کشش و DMA است و نشان می‌دهد که با افزایش نسب ماکرو مولکول‌های شبکه کننده به ماکرو مولکول‌های زنجیر افزاینده در هر رزین (نسبت CL/CE) استحکام الاستومرهای پلی یورتان مربوطه افزایش و کرنش آن کاهش می‌یابد.

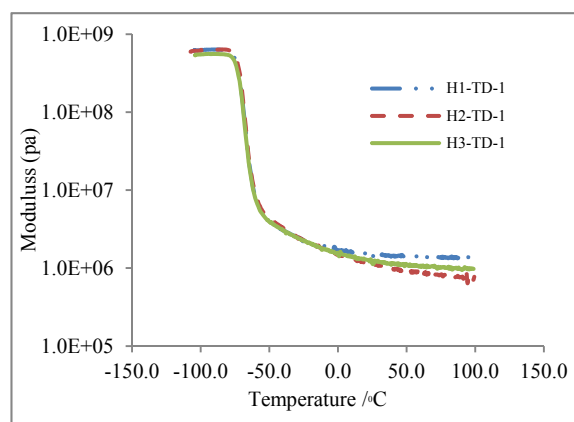
$$v_e = \frac{E}{3RT} \quad (8)$$

E = مدول در ناحیه الاستیک (Pa) ؛ R = ثابت گازها ( $\frac{m^3 \cdot Pa}{mol \cdot K}$ ) ؛ T = دمای مطلق (K) و  $\rho =$  چگالی پلیمر ( $\frac{g}{cm^3}$ )  
بنابراین با توجه به رابطه ۸ خواهیم داشت:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E} \quad (9)$$

مقادیر  $M_c$  اندازه‌گیری شده در جدول (۹) نشان داده شده است.

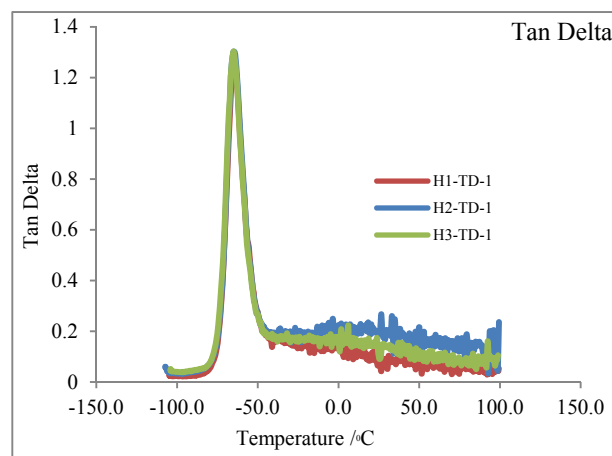
نمودار مدول اتلاف  $\tan \delta$  بر حسب دما برای نمونه‌های HTPB2، HTPB1 و HTPB3 در شکل (۱۴) نشان داده شده است.



شکل ۱۳- نمودار مدول ذخیره سه نمونه با عامل پخت TDI.

جدول ۹- ویژگی‌های شبکه پلی یورتانی تهیه‌شده از سه نوع HTPB

مشخصات نمونه	T (C°)	E' × 10 <sup>5</sup> (Pa)	$\rho \times 10^{-5}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$M_c \times 10^{-3}$ (g/mol)
PU-HTPB1	۲۵	۱۵/۰۴	۲۰۲/۲۸	۴/۵۷
PU-HTPB2	۲۵	۱۱/۳۰	۱۵۱/۹۲	۶/۰۶
PU-HTPB3	۲۵	۱۱/۳۱	۱۵۲/۰۶	۶/۰۸



شکل ۱۴- نمودار تانژانت دلتا سه نمونه پلی یورتانی با عامل پخت TDI و  $\lambda=1$ .

رفتار ویسکوالاستیک این سه نوع پلی یورتان را می‌توان با استفاده از نمودار تانژانت دلتا در ناحیه انتقال شیشه‌ای و بعد از ناحیه شیشه‌ای

## مراجع

- [15] Vilar, W. D.; Menezes, S. M. C. "Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; *Polym. Bull.* 1994, 33, 557-570.
- [16] Lmagaki, H.; Donkai, N. "Molecular Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadienes"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, 28, 3741-3752.
- [17] Bielsa, R. O.; Brandolini, M. C. "Distributions of Functionality and of Molecular Weights in an Hydroxyl-Terminated Polybutadiene by Dual-Detection Size Exclusion Chromatography"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 54, 2152-2134.
- [18] Ninan, K. N.; Balagangadharan, V. P.; Catherine, K. B. "Studies on the Functionality Distribution of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene and Correlation with Mechanical Properties"; *Polymer* 1991, 32, 628-635.
- [19] Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry"; Chap. 2, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
- [20] Strecker, A. H.; French, D. M. "The Determination of Reactive-Group Functionality from Gel Point Measurements"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1968, 12, 1697-1712.
- [21] Ducruet N.; Delmotte, L.; Schrodj, G. "Evaluation Hydroxyl Termination Polybutadien-Isophoron Diisocyanate Gel formation During Crosslinking Process"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 128, 436-443.
- [22] Haska, S. B.; Bayramli, E.; Ozkar, S. "Mechanical Properties of HTPB-IPDI Based Elastomers"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 64, 2347-2354.
- [23] Sombatsompop, N. "Analysis of Cure Characteristics on Crosslink Density and Type, and Viscoelastic Properties of Natural Rubber"; *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 1998, 37, 333-349.
- [24] Eisele, U.; Szentivanyi, Z.; Obrecht, W. "Correlation between Network Structure and Properties of Sulfur- and Peroxide-Cross-Linked HNBR Vulcanizates"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 50, 185-197.
- [25] Sekkar, V. "Comparison Between Crosslink Densities Derived from Stress-Strain Data and Theoretically Data Evaluated Through the 0061-Model Approach for a Polyurethane Network System Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Isophorone-Diisocyanate"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 117, 920-925.
- [26] Kim, E. H.; Myoung, S. W.; Jung, Y. G.; Paik, U. "Synthesis and Characterization of Biodegradable Acrylated Polyurethane Based on Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) and 1,6-Hexamethylene Diisocyanate"; *Prog. Organ. Coat.* 2009, 64, 205-209.
- [27] Menard, K. P. "Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction"; 2nd Ed. Boca Raton, FL: CRC Press; 2008.
- [1] Agrawal, J. P. "High Energy Materials"; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010.
- [2] Davenas, A. "Solid Rocket Propulsion Technology"; Pergamon press, New York, 1993.
- [3] Ajaz, A. J. "Hydroxyl Terminated Polybutadiene Telechelic Polymer (HTPB): Binder for Solid Rocket Propellants"; *Rubber Chem. Technol.* 1995, 68, 481-506.
- [4] Mahanta A. K.; Pathak D. D. "Polyurethanes -HTPB-Polyurethane: A Versatile Fuel Binder for Composite Solid Propellant"; *INTECH*, 2012, Chap.11, 229-262.
- [5] Polletto, S.; Pham, Q. T. "Hydroxyltelechelic Polybutadiene. 13. Microstructure, Hydroxyl Functionality and Mechanism of Radical Polymerization of Butadiene"; *Macromol. Chem. Physic.* 1994, 195, 3901-3913.
- [6] Mir Mohamad Sadeghi, G.; Barikani, M. "The Effect of Initiator to Monomer Ratio on the Properties of the Polybutadiene-ol Synthesized by Free Radical Solution Polymerization of 1,3 Butadiene"; *Polym. Int.* 2003, 52, 1083-1087.
- [7] Vilar, W.; Akcelrud, L. "Effect of HTPB Structures on Prepolymer Characteristics and on Mechanical Properties of Polybutadiene Based Polyurethanes"; *Polym. Bull.* 1995, 35, 481.
- [8] Chen, J.; Lu, Z.; Pan, G.; Xin Qi, Y.; Yi, J.; Bai, H. "Synthesis of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Possessing High Content of 1,4-Units via Anionic Polymerization"; *Chin. J. Polym. Sci.* 2010, 28, 715-720.
- [9] Manjari, R.; Joseph, C. V. "Structure-Property Relationship of HTPB-Based Propellants. Effect of Hydroxyl Value of HTPB Resin"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 271-278.
- [10] Huang, L. H.; Lai, J. Y. "Structure-Tensile Properties of Polyurethane"; *Eur. Polym. J.* 1997, 33, 1563-1567.
- [11] Zawadzki, L. A. "HTPB-Based Polyurethanes: A Correlation Study between Morphology and Mechanical Behavior"; *Polym. Int.* 1997, 42, 422-428.
- [12] ASTM E222-10 "Standard Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation" West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2010.
- [13] Vilar, W. D.; Menezes, S. M. C. "Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; *Polymer Bulletin* 1994, 33, 557-561.
- [14] Mir Mohamad Sadeghi, G.; Morshedjan, J.; Barikani, M. "The Effect of Solvent on the Microstructure, Nature of hydroxyl end Groups and Kinetics of Polymerization Reaction in Synthesize of Hydroxyl Terminated Polybutadiene"; *Reactive & Functional Polymers* 2006, 66, 255-266