

Effect of Microstructure of Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB) on the Pot-Life of HTPB-Based Binder System: A Brief Review

Abbas Kebritchi and Abolfazl Deylami

Science and Technology Center of Moossem, Chemical Engineering Group, Technical Department, Imam Hossein Comprehensive University, P.O. Box 16987154, Tehran, Iran

Received: 15 April 2019, accepted: 22 September 2019

Abstract

The binder slurry based on hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) should have a good viscosity at the end of the mixing for easy casting. The time available for proper casting of the bonding system after the addition of the curing agent is called pot life. A brief review on the effect of HTPB microstructural parameters on the pot life of high field HTPB-based composites is very important. HTPB microstructural parameters include average molecular weight (numerical and weight) and its distribution, hydroxyl content (value), high molecular weight fraction, functional group distribution and its type distribution, and relative concentration of microstructures (cis, trans, vinyl). In this paper, by introducing each of the HTPB microstructural parameters, the effect of each one on the pot life of high field composite binder system is investigated and the possibility of controlling the life of this system by rearrangement of the prepolymer microstructure without any decrease of mechanical properties is discussed. A review of the results showed that increasing the average molecular weight and the amount of hydroxyl of HTPB decreased the pot life and species with low functional group increased the pot life of the system.

Key Words

HTPB microstructure,
pot life,
viscosity,
binder system,
slurry

مروری کوتاه بر اثر ریزساختار پلی بوتادی ان خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB) بر عمر کاربری سامانه پیونده برای آن

ابوالفضل دبلمی، عباس کبریتچی*

تهران، دانشگاه جامع امام حسین، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، مرکز علم و فناوری موسم، صندوق پستی ۱۶۹۸۷۱۵۴

دریافت: ۱۳۹۸/۱/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۳۱

دو غاب سامانه پیونده بر پایه پلی بوتادی ان خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB) باید در پایان مرحله اختلاط، گراندروی مناسبی داشته باشد تا ریخته‌گری به آسانی انجام شود. مدت زمان در دسترس برای ریخته‌گری مناسب سامانه پیونده پس از افزودن عامل پخت را عمر کاربری می‌نامند. مرور کوتاه اثر پارامترهای ریزساختاری HTPB بر عمر کاربری کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه آن بسیار حائز اهمیت است. پارامترهای ریزساختاری HTPB شامل متوسط وزن مولکولی (عددی و وزنی) و توزیع آن، مقدار هیدروکسیل (گروه عاملی)، جزء وزن مولکولی زیاد، توزیع گروه عاملی و توزیع نوع آن و غلظت نسبی ریزساختارها (سیس، ترانس، وینیل) است. در این مقاله با معرفی هر کدام از پارامترهای ریزساختاری HTPB، اثر هر یک از آن‌ها بر عمر کاربری سامانه پیونده کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه آن بررسی شده و امکان کنترل عمر کاربری این سامانه با نوآرایی ریزساختار پیش‌پلیمر سامانه پیونده HTPB، بدون کاهش خواص مکانیکی، بحث شده است. مرور نتایج پژوهش‌های انجام شده نشان داد، با افزایش متوسط وزن مولکولی و مقدار هیدروکسیل HTPB، عمر کاربری کاهش می‌یابد و گونه‌های با گروه عاملی کم باعث افزایش عمر کاربری سامانه پیونده می‌شوند.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال نهم، شماره ۴،
صفحه ۶۶-۶۶
ISSN: 2252-0449

چکیده



ابوالفضل دبلمی



عباس کبریتچی

واژگان کلیدی

ریز ساختار HTPB،
عمر کاربری،
گراندروی،
سامانه پیونده،
دو غاب

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

مقدمه

امروزه کامپوزیت‌های پرانرژی جامد در بسیاری از صنایع از جمله سامانه‌های متحرک هوایی کاربردهای گسترده‌ای یافته است. چند دهه است که پلی‌یورتان‌های برپایه پلی‌بوتادیان در کامپوزیت‌های پرانرژی جامد مانند پلی‌بوتادیان خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) از سهم بسزایی برخوردارند. با وجود تلاش‌های انجام شده در باره یافتن جایگزین، امروزه درصد زیادی از محصولات (به لحاظ مقدار تولید) با پلیمر HTPB در حال تولید هستند [۱،۲]. در هنگام سنتز HTPB، کمترین تغییرات در عوامل فرایندی (دما، فشار، نوع کاتالیزگر، حلال، ماده اولیه و نسبت آن‌ها) باعث تشکیل محصول‌هایی با پارامترهای متفاوت در مقدار گروه عاملی (هیدروکسیل OH_n)، وزن مولکولی متوسط (M_w و M_n)، گرانروی، گروه عاملی و ساختار میکروسکوپی می‌شوند. این تغییرات بی‌شک بر خواص پلیمر پخت‌شده نهایی اثرگذار است [۳].

معرفی پارامترهای موثر بر عمر کاربری

سامانه پیونده برپایه HTPB باید در پایان اختلاط، گرانروی، سیالیت و عمر کاربری قابل قبولی داشته باشد. بنابراین، پژوهشگران پارامترهای موثر بر عمر کاربری سامانه پیونده برپایه HTPB شامل پارامترهای فرایندی مانند افزودن ترکیباتی چون فسفین اکسید و آزیربیدین (Marjorie و همکاران)، دمای اختلاط و ریخته‌گری، نسبت عامل پخت (نسبت NCO/OH یا r)، سرعت برش همزن و مدت زمان همزدن، به‌کارگیری نانو و میکروذرات آلومینیم و آمونیوم پرکلرات (AP) در دوغاب سامانه پیونده کامپوزیت پرانرژی و ترتیب افزودن بار جامد [۴]، پارامترهای موادی مانند نوع عامل پخت، کاتالیزگر، نرم‌کننده و پارامترهای ریزساختاری HTPB (مانند اثر سیس و ترانس و گروه وینیلی رزین) را مطالعه کرده‌اند [۵].

پارامترهای ریز ساختاری HTPB

متوسط وزن مولکولی

از اسومتری فشار بخار (VPO) که در آن فشار بخار به‌طور غیرمستقیم با تعیین نقطه شبنم به‌دست می‌آید و سوانگاری ژل تراوایی (GPC) برای تعیین وزن مولکولی متوسط پیش‌پلیمر HTPB استفاده می‌شود [۶]. وزن مولکولی متوسط عددی (M_n) پلیمر HTPB با استفاده از آنالوگ Knauer، شرکت سازنده آلمانی دستگاه کروماتوگرافی مایع کارآمد (HPLC) و VPO با استفاده از حلال مناسبی مانند تولوئن تعیین می‌شود [۷].

توزیع وزن مولکولی

نسبت M_w/M_n چندپراکندگی (PDI) نامیده می‌شود. تعریف ساده از PDI آن است که علت توزیع وزن مولکولی پلیمر به وجود تغییرات آماری موجود در حین پلیمر شدن برمی‌گردد [۸].

جزء با وزن مولکولی زیاد

HTPB تولید شده به شکل رادیکال آزاد دارای توزیع دو مدلی در وزن مولکولی است، یعنی HTPB شامل مخلوط مجزا از اجزای با وزن مولکولی زیاد و کم است. کسری از جزء با وزن مولکولی زیاد در HTPB به عنوان Fh مشخص می‌شود [۹].

مقدار هیدروکسیل (عدد هیدروکسیل)

HTPB زمانی که گروه‌های هیدروکسیل آن برای واکنش با ایزوسیانات (عامل پخت) استفاده می‌شود، عمدتاً به عنوان ماتریس یا پیونده مواد پلی‌یورتان در صنایع بسیاری مانند چسب‌سازی به کار می‌رود. بنابراین، مقدار هیدروکسیل (مقدار گروه‌های هیدروکسیل انتهایی) بسیار مهم است. مقادیر هیدروکسیل در پیش‌پلیمر HTPB را می‌توان با تیتراژن بازی پس از استیل‌دار کردن آن، اندازه‌گیری کرد [۶] که از طریق معادله زیر به‌دست می‌آید [۱۰]:

$$\text{مقدار هیدروکسیل (OHV)} = \frac{(B-V) \times N \times 56.1}{W} \quad (1)$$

B و V به ترتیب حجم (mL) محلول KOH مصرف شده به‌وسیله یک شاهد (نمونه مشخص) و نمونه است، N نرمالیت محلول KOH و W وزن نمونه (g) افزوده شده به مخلوط استیل‌دار شده است [۱۰].

توزیع گروه عاملی

گروه عاملی در پلیمر HTPB، که به عنوان تعداد گروه‌های عاملی فعال (هیدروکسیل OH) در هر مولکول تعریف می‌شود، معمولاً به شکل میانگین یا توزیع برای یک پلیمر بیان می‌شود [۸].

جدول ۱- حالت‌های مختلف قرارگیری گروه عاملی در پلیمر HTPB [۱۰].

نام اختصاری	ساختار
NP	OH —
CR	OH — — OH
CE	OH ——— OH

این منطقی، مقادیر واقعی گونه‌های دو عاملی و سه عاملی در HTPB تعیین و اندازه‌گیری می‌شود. از مقادیر نسبی گونه‌های دو عاملی و سه عاملی در HTPB، کسر مولی گروه‌های هیدروکسیل در بخش‌های به ترتیب دو عاملی (A_2) و سه عاملی (A_3)، در سامانه تشکیل شبکه وجود دارند و با معادلات زیر محاسبه می‌شوند [۹، ۱۲]:

$$A_2 = 2d / (2d + 3t) \quad (2)$$

$$A_3 = 3t / (2d + 3t) \quad (3)$$

غلظت ریزساختارها (سیس، ترانس و وینیل)

ساختار HTPB ساده به نظر می‌رسد، اما ساختار حجیم آن بسیار پیچیده است. HTPB سه نوع مختلف ریزساختار دارد که درصد نسبی آن‌ها در یک نمونه معین به شرایط پلیمرشدن تولید این انواع بستگی دارد.

سه پیکربندی ممکن در ریزساختار عبارتند از:

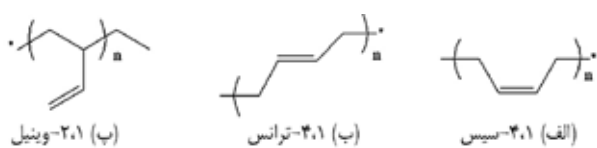
الف- پیکربندی سیس (شکل ۲-الف) جایی که هر دو گروه CH_2 در یک طرف پیوند دوگانه و نزدیک یکدیگر قرار دارند،

ب- پیکربندی ترانس (شکل ۲-ب) که گروه‌ها در دو طرف مخالف و کاملاً جدا هستند و

ج- پیکربندی ۲،۱-وینیل (شکل ۲-پ) که دوباره به سه نوع ایزومری یعنی تک‌سوآرایش، دو سوآرایش و بی‌آرایش منجر می‌شوند [۱۳، ۱۴].

تعیین و ارزیابی غلظت ریزساختار پلی بوتادیان HTPB با استفاده از روش‌های مختلف مانند زیرقرمز (IR)، ^1H-NMR ، $^{13}C-NMR$ ، GPC، STA و غیره انجام می‌شود [۱۵-۱۳].

در تعیین غلظت ریزساختارهای HTPB با استفاده از روش IR، Silas و همکاران ضرایب خاموشی نوارهای جذبی را در ۹۷۰، ۹۱۰ و 740 cm^{-1} از واحدهای به ترتیب ۴،۱-ترانس، ۲،۱-وینیل و ۴،۱-سیس تعیین کردند. هر یک از این نوارهای جذبی از مشارکت سه ریزساختار، هرچند در نسبت‌های مختلف حاصل می‌شوند. بنابراین، سه معادله هم‌زمان برای تعیین ترکیب ریزساختار لازم است. Haslam و همکاران نیز روش مشابهی برای تجزیه کمی ریزساختار ارائه دادند. پیشنهاد شد، اگر تداخل نوارهای جذبی ۹۷۰ و



شکل ۲- (الف) ۴،۱-سیس، (ب) ۴،۱-ترانس و (پ) ۲،۱-وینیل [۱۱].

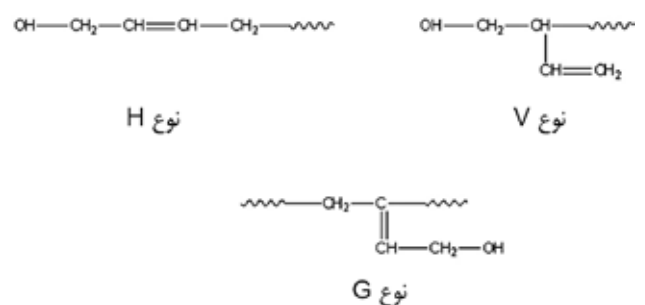
پس از سنتز نمونه‌های پلیمر، سه حالت برای قرارگیری گروه عاملی در زنجیرهای مولکولی با توجه به جدول ۱ می‌توان در نظر گرفت:

- گروه خشتی یا رسوب‌دهی نشده یا NP که مولکول‌های دارای گروه عاملی کمتر از ۱ بوده و در شبکه پلیمری شرکت نمی‌کنند.
- گروه افزایش‌دهنده اتصالات عرضی یا CR که مولکول‌های با ۳ گروه عاملی و بیشتر هستند و در واکنش شبکه‌ای شدن، در تشکیل افزایش اتصالات عرضی دخالت دارند.
- گروه زنجیرافزا یا CE که مولکول‌های دارای گروه عاملی بیش از ۱ و کمتر از ۳ هستند. این گروه دارای نقش زنجیرافزا در تشکیل شبکه‌های پلیمری و واکنش پخت دارند [۹، ۱۱].

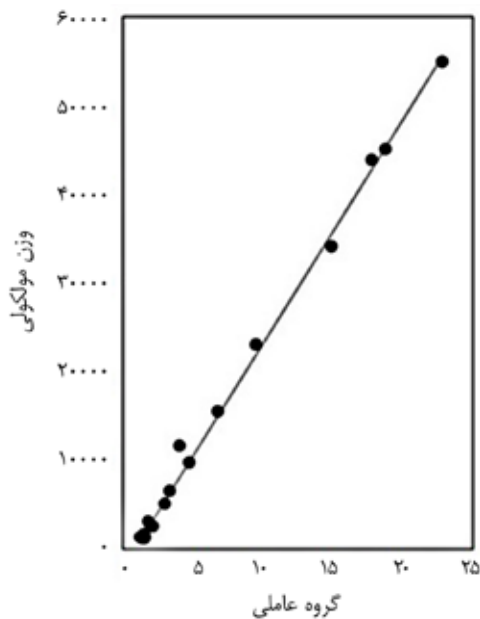
توزیع نوع گروه عاملی

Pham و همکاران درباره توزیع نوع گروه عاملی مطالعه جامعی درباره خواص پلیمرهای HTPB با استفاده از فنون ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$ انجام دادند. آن‌ها سه نوع گروه عاملی (از هیدروکسیل‌های اولیه) را با پیروی از واحدهای ساختاری با نام‌های گرانول (Geraniol) اشباع شده یا شاخه‌دار (G)، ۲-هگزن-۱-ال (H) و نوع وینیلی (V) شناسایی کردند. ساختار کلی این سه در شکل ۱ نشان داده است [۹].

پیش‌پلیمر HTPB تقریباً شامل تنها بخش‌های بدون گروه عاملی، دو عاملی و سه عاملی است. بر همین اساس روشی توسط Rao و همکاران برای ارزیابی و محاسبه محتوای نسبی گونه‌های دو و سه عاملی از داده‌های طیفی $^{13}C-NMR$ پیشنهاد داده شد. این روش بر اساس ارزیابی گروه‌های هیدروکسیل نوع V، H و G است که با استفاده از فن $^{13}C-NMR$ قابل تشخیص هستند. اگر f کسری از هیدروکسیل‌های نوع G باشد، تعداد کل زنجیرها در پلیمرها متناسب با نصف زنجیرهای انتهایی $(H+V/2)$ و برابر با $(1-f/2)$ است. از این رو، مقدار گونه‌های سه عاملی (t) برابر با $[2f/(1-f)]$ و مقدار گونه‌های دو عاملی (d) برابر با $[(1-3f)/(1-f)]$ است. مطابق با



شکل ۱- نمایی از انواع گروه‌های عاملی پلیمر HTPB [۷].



شکل ۴- ارتباط گروه عاملی و وزن مولکولی در پلیمر HTPB تولیدشده با روش رادیکال آزاد [۱۰].

آنیونی) سنتز می‌شود، کمترین تغییرات در پارامترهای فرایندی، باعث تشکیل محصول‌هایی با پارامترهای متفاوت در عدد هیدروکسیل (OH_n)، وزن مولکولی متوسط و گروه عاملی (f) می‌شود. افزایش مقدار گروه عاملی برای مقداری از عدد هیدروکسیل ثابت، با افزایش وزن مولکولی همراه است. Haruki و همکاران در راستای بهبود مشخصات پلیمر HTPB، با توجه به شکل ۳ نشان دادند، ارتباط به‌نسبت خطی میان مقدار عدد هیدروکسیل و وزن مولکولی پلیمر HTPB برقرار است [۱۷].

ارتباط گروه عاملی با وزن مولکولی

Ninan و همکاران نیز با مقایسه اثر سنتز بر مشخصات HTPB، بین گروه عاملی و وزن مولکولی ارتباط برقرار کردند. همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود، با افزایش گروه عاملی، افزایش ثابتی در وزن مولکولی نمونه‌های تولید شده به روش رادیکال آزاد مشاهده می‌شود [۱۱]. با توجه به شکل ۳، با افزایش وزن مولکولی پلیمر HTPB، مقدار هیدروکسیل در این پلیمر بیشتر می‌شود [۱۷].

ارتباط توزیع نوع گروه عاملی با وزن مولکولی

Pham و همکاران درباره پلیمرهای HTPB (۹-۱) که به کمک واکنش با تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) در $70^\circ C$ و $24 h$ پخت می‌شوند ($r=0.75$) مطالعه جامعی انجام دادند. آن‌ها سه نوع گروه عاملی H، G، و V را با $^{13}C-NMR$ بررسی کردند که مقدارهای

940 cm^{-1} کوچک باشد و جذب واحد $41-41$ -سیس در 740 cm^{-1} اندازه‌گیری شود، تداخل نوار طیفی نیز کوچک خواهد بود. در نتیجه، درصد وزنی واحدهای $41-41$ -ترانس، $21-21$ -وینیل و $41-41$ -سیس را می‌توان از معادلات زیر محاسبه کرد [۱۶]:

$$wt\% \text{ واحد } 41-41 \text{ ترانس} = \frac{A_{970}/86}{(A_{970}/86) + (A_{910}/120) + (A_{740}/25)} \times 100 \quad (4)$$

$$wt\% \text{ واحد } 21-21 \text{ وینیل} = \frac{A_{910}/120}{(A_{970}/86) + (A_{910}/120) + (A_{740}/25)} \times 100 \quad (5)$$

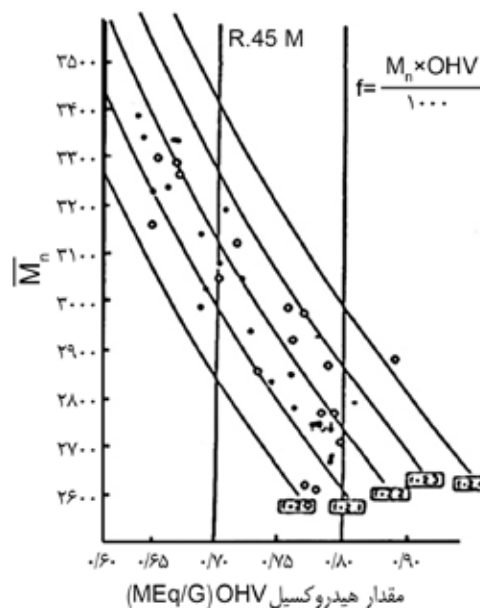
$$wt\% \text{ واحد } 41-41 \text{ سیس} = \frac{A_{740}/25}{(A_{970}/86) + (A_{910}/120) + (A_{740}/25)} \times 100 \quad (6)$$

جایی که A_p جذب در عدد موجی w ، و اعداد 86 ، 120 ، 25 و 25 ضریب جذب سه پیک مربوط به سه واحد مختلف موجود در HTPB است. باید در نظر داشت، روش توصیف شده توسط Haslam و همکاران، فقط باید برای تخمین و ارزیابی ترکیب ریزساختار پلی‌بوتادیان‌هایی مانند HTPB استفاده شود. طیف‌سنجی رامان، به دلیل حساسیت بیشتر نسبت به تغییر در ریزساختار HTPB، در مقایسه با سایر روش‌ها مانند زیرقرمز نتایج دقیق‌تری را حاصل می‌کند [۱۶].

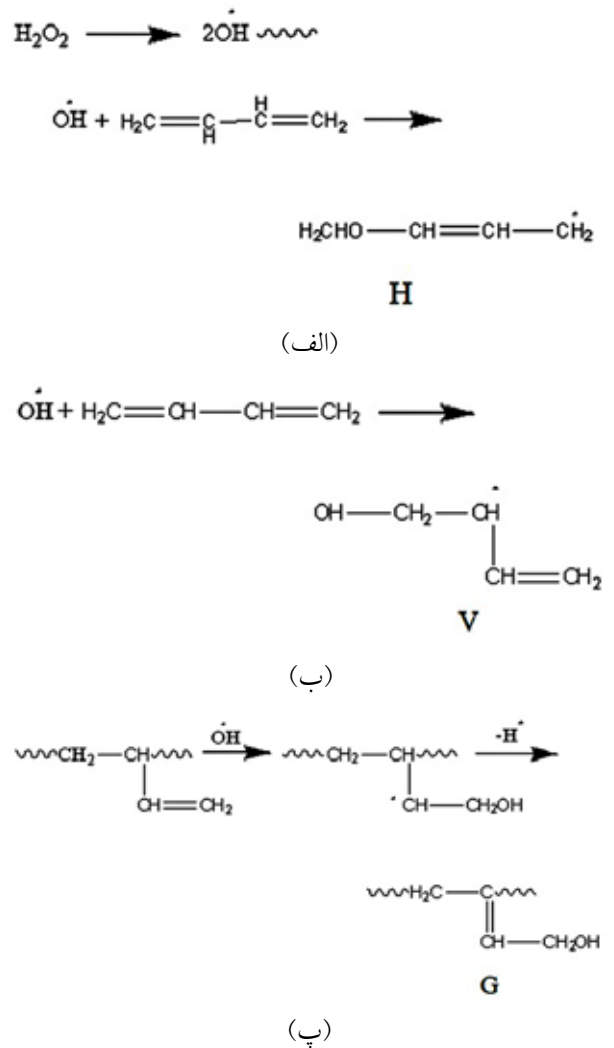
روابط بین پارامترهای ریز ساختاری HTPB با یکدیگر

ارتباط مقدار هیدروکسیل و وزن مولکولی

بدون در نظر گرفتن آنکه HTPB با کدام روش (رادیکال آزاد یا



نسبی آن‌ها در شدت رزونانس‌های به ترتیب ۶۵/۰ و ۶۳/۲ ppm، $\delta=58/6$ و حلال $CDCl_3$ ثبت شد و ارتباطی میان توزیع نوع گروه عاملی و وزن مولکولی یافتند. نتایج در جدول ۲ درج شده است که تغییرات درخور توجهی را نشان می‌دهد. HTPB تولید شده به شکل رادیکال آزاد توزیع دومدلی در وزن مولکولی را نشان می‌دهد، یعنی HTPB شامل مخلوط مجزا از اجزای با وزن مولکولی زیاد و کم است. توزیع دومدلی پلیمرهای HTPB ممکن است به این دلیل باشد که دو نوع واکنش آغاز در فرایند پلیمر شدن اتفاق می‌افتد که از وقوع یا وجود هیدروکسیل‌های نوع H و V در پلیمر مشهود است. با توجه به طرح ۱- الف و ب، هیدروکسیل‌های نوع H (هگزنی) از اضافه شدن رادیکال‌های OH به یک مونومر بوتادیان به دست می‌آیند، درحالی که هیدروکسیل نوع V (وینیلی) ناشی از افزایش واحد ۱،۲- وینیل به وجود می‌آیند [۷]. در نهایت، مطابق با طرح ۱- پ، هیدروکسیل‌های نوع G از افزایش رادیکال OH به یک پیوند دوگانه نوع وینیلی در زنجیر پلیمر و پس از آن از دست دادن یک رادیکال حاصل می‌شوند [۸]. به دلیل عدم وجود نوع واحدهای ساختاری گرانول (G) در پلیمرهای HTPB، پیشنهاد شده است، تشکیل هیدروکسیل نوع G واکنش آغاز نیست. بنابراین، تنها تشکیل واحدهای ساختاری H و V می‌تواند به عنوان واکنش آغاز در نظر گرفته شوند. اهمیت نسبی تشکیل واحدهای ساختاری H و V را می‌توان از غلظت‌های نسبی آن‌ها تشخیص داد. نسبت مقادیر $[H]/[V]$ به دست آمده از $^{13}C-NMR$ برای پلیمرهای مختلف در جدول ۲ آورده شده است و در برابر جزء وزن مولکولی زیاد در شکل ۵ رسم شده است [۷،۹].



طرح ۱- نحوه تشکیل انواع هیدروکسیل: (الف) نوع H (هگزنی)، (ب) نوع V (وینیلی) و (پ) G (گرانولی) [۸].

جدول ۲- گروه عاملی و توزیع وزن مولکولی پلیمرهای HTPB [۸].

پلیمر	توزیع نوع گروه عاملی						MWD
	(%) [H]	(%) [G]	(%) [V]	[di]/[tri]*	[V]/[G]	[H]/[V]	
۱	۵۹/۱	۲۴/۰	۱۶/۹	۰/۵۸	۰/۷۰	۳/۵۰	۳۵/۹
۲	۵۴/۶	۲۵/۰	۲۰/۴	۰/۵۰	۰/۸۲	۲/۶۸	۳۳/۴
۳	۵۱/۸	۲۴/۳	۲۳/۹	۰/۵۶	۰/۹۸	۲/۱۷	۳۰/۸
۴	۵۱/۷	۲۳/۱	۲۵/۲	۰/۶۷	۱/۰۹	۲/۰۵	۲۹/۲
۵	۵۳/۲	۲۱/۵	۲۵/۲	۰/۸۳	۱/۱۷	۲/۱۱	۲۳/۸
۶	۵۲/۷	۲۰/۶	۲۶/۷	۰/۹۳	۱/۳۰	۱/۹۷	۲۴/۱
۷	۵۷/۶	۱۷/۴	۲۵/۰	۱/۳۷	۱/۴۴	۲/۳۰	۲۳/۸
۸	۵۴/۵	۱۸/۲	۲۷/۳	۱/۲۵	۱/۵۰	۲/۰۰	۲۴/۶
۹	۵۷/۹	۱۴/۴	۲۷/۷	۱/۹۷	۱/۹۲	۲/۰۵	۲۴/۹

جدول ۳- روند افزایش گرانروی دوغاب سامانه پیونده با تغییر وزن مولکولی متوسط عددی HTPB (VPO) [۱۷]

گرانروی در ۸۰°C (Poise)	متوسط وزن مولکولی HTPB M_n
۲۴	۱۳۵۰
۴۲	۱۵۳۰
۴۷	۱۷۴۰
۳۹	۲۲۲۰
۳۷	۲۳۱۰
۴۲	۲۴۶۰
۵۴	۲۵۵۰
۶۳	۲۶۹۰
۵۳	۲۸۱۰
۱۳۱	۳۷۱۰
۸۹۱	۸۰۴۰

اثر پارامترهای ریزساختاری HTPB بر عمر کاربری سامانه پیونده بر پایه آن

اثر وزن مولکولی متوسط عددی پیش پلیمر HTPB بر عمر کاربری
رابطه بین وزن مولکولی متوسط عددی (M_n) و گرانروی حجمی HTPB اندازه گیری شده با گرانروی سنج به طور خطی است (شکل ۶) [۱۸].

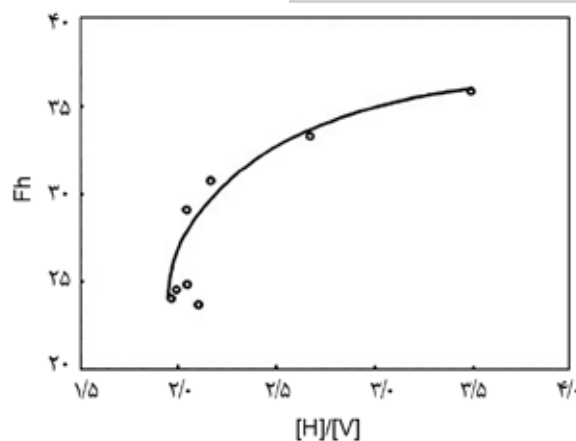
همان طور که در جدول ۳ و شکل ۶ مشاهده می شود، با افزایش وزن مولکولی متوسط عددی، گرانروی (η) HTPB افزایش می یابد [۱۸].

$$\log \eta = 1/16 + 0/22 \times 10^{-3} \overline{M}_n \quad (۷)$$

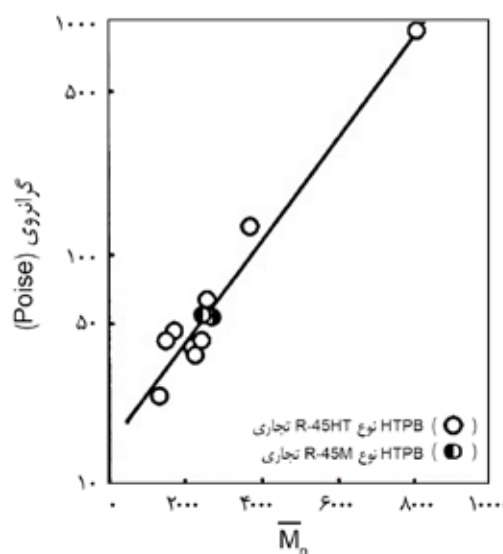
گرانروی حجمی از این معادله تجربی در دمای ۳۰°C به دست می آید [۱۸].

با افزایش گرانروی دوغاب سامانه پیونده بر پایه HTPB، عمر کاربری پیونده کاهش می یابد. بنابراین، با افزایش M_n پیش پلیمر HTPB، عمر کاربری کاهش می یابد.

اثر توزیع نوع گروه عاملی پیش پلیمر HTPB بر عمر کاربری
با توجه به تفاوت در نحوه توزیع نوع گروه عاملی در انواع مختلف پیش پلیمر HTPB دارای گروه های عاملی مختلف، که در جدول ۴ نشان داده شده است، اثر توزیع نوع گروه عاملی بر گرانروی پیونده



در جدول ۲ و شکل ۹ رفتار شایان توجه و جالبی میان نسبت F_h با $[H]/[V]$ مشاهده می شود. برای پلیمرهای ۵، ۶، ۸ و ۹ مقدار F_h نزدیک به یک مقدار ثابت (۲۴٪) و نسبت $[H]/[V]$ نزدیک به مقدار ثابت (۲/۰) است. بنابراین، میان نسبت $[H]/[V]$ و F_h رابطه نسبتاً مستقیمی وجود دارد. یعنی با کاهش نسبت $[H]/[V]$ از مقدار F_h کاسته می شود [۷]. نتایج نشان می دهد، پلیمرهای دارای وزن مولکولی زیاد (F_h زیاد) زمانی تشکیل می شوند که غلظت هیدروکسیل های نوع H و V نسبت به نوع G غالب باشد. زیرا با افزایش تعداد رادیکال های آغازگر، وزن های مولکولی مشاهده شده، کاهش می یابد [۷، ۹]. توزیع گروه عاملی پیش پلیمر نقش بسیار مهمی در سینتیک تشکیل شبکه ایفا می کند. بنابراین، گونه های با میانگین گروه عاملی زیاد باعث افزایش فعالیت شاخه ای می شود [۹].



شکل ۶- ارتباط گرانروی و وزن مولکولی متوسط عددی HTPB (گرانروی سنج نوع B در ۳۰°C) [۱۷].

جدول ۴- توزیع نوع گروه عاملی و پارامترهای رئوسینتیکی (گرانروی) برای انواع HTPB مختلف* [۱۸].

ثابت سرعت برای افزایش گرانروی (1/min)	داده‌های توزیع نوع گروه عاملی			نمونه HTPB
	G	H	V	
۰/۰۴۱۴۴	۲۰/۸	۴۷/۲	۳۲	HTPB-1
۰/۰۳۳۹	۲۰	۴۷/۹	۳۲/۱	HTPB-2
۰/۰۲۳۵۵	۱۹/۲	۴۸/۶	۳۲/۳	HTPB-3
۰/۰۱۴۳۴	۱۸/۴	۴۹/۲	۳۲/۴	HTPB-4
۰/۰۰۴۸۱	۱۷/۶	۴۹/۹	۳۲/۵	HTPB-5

* روند افزایش گرانروی برای HTPB-TDI در $r=1$ و 50°C بدون کاتالیزگر

شده است [۹].

با توجه به شکل ۶ و جدول ۵ می‌توان دریافت که با وجود مقدار r بیشتر برای سامانه HTPB-2، فرایندهای افزایش گرانروی با سامانه HTPB-2 با ۱۲٪ Fh آهسته‌تر از HTPB-1 (۱۶/۹٪) است. بدین ترتیب، HTPB با مقدار Fh کم، امکان کاهش سرعت ژل شدن را فراهم می‌کند. انتظار نمی‌رود، این تغییر کوچک در مقدار r ، سرعت افزایش گرانروی را به مقدار شایان توجهی تغییر دهد. بنابراین، فرمول‌بندی سامانه پیونده بر پایه پیش‌پلیمر HTPB با مقدار Fh کم در مقدار r به‌دست آمده، باعث افزایش عمر کاربری نسبت به فرمول‌بندی دارای مقدار Fh زیاد در مقدار r مربوط می‌شود [۹].

اثر غلظت ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل پیش‌پلیمر HTPB بر عمر کاربری

برای بررسی اثر غلظت ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل جدول ۵- ثابت سرعت برای افزایش گرانروی HTPB-TDI در 50°C [۷].

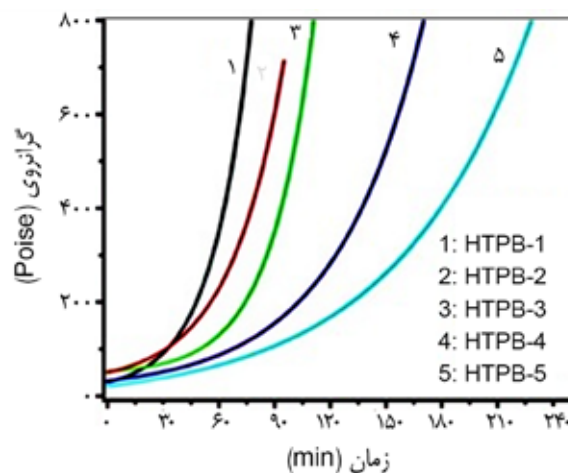
ثابت سرعت افزایش گرانروی (min ⁻¹)	مقدار r	Fh (%)	پلیمر
۰/۰۱۸۷۲	۰/۷۵۷	۱۶/۹	HTPB-1
۰/۰۱۶۳۹	۰/۸۴۸	۱۲/۰	HTPB-2
۰/۰۱۵۱۳	۰/۸	۱۲/۰	HTPB-2
۰/۰۱۳۶۷	۰/۷۵	۱۲/۰	HTPB-2

بر پایه HTPB مطابق با شکل ۷ بررسی شده است.

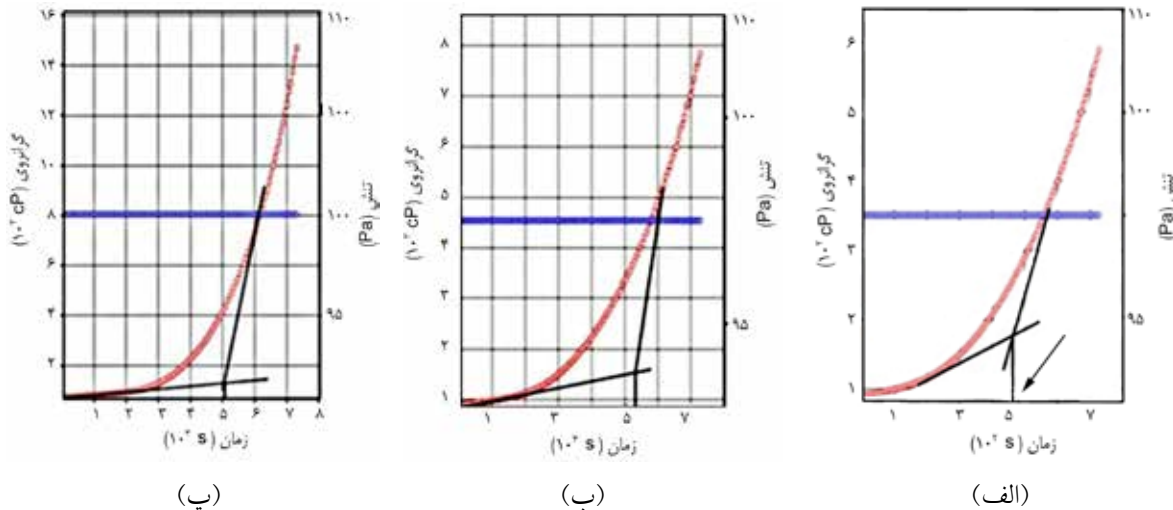
همان‌طور که در جدول ۴ و شکل ۷ مشاهده می‌شود، توزیع نوع گروه عاملی پیش‌پلیمر نقش بسیار مهمی در سینتیک تشکیل شبکه پلی‌یورتان ایفا می‌کند. با افزایش گروه‌های عاملی نوع H و V و کاهش گروه عاملی نوع G (شاخه‌دار) گرانروی کاهش می‌یابد [۹، ۱۹].

اثر جزء با وزن مولکولی زیاد پیش‌پلیمر HTPB بر عمر کاربری

مطابق با جدول ۵، برای بررسی روند تغییرات گرانروی، دو پلیمر HTPB که به طور درخور توجهی در مقدار Fh متفاوت‌اند، برای مطالعه سینتیک تشکیل شبکه پلی‌یورتان انتخاب شده‌اند. نسبت هم‌ارز NCO/OH (مقدار r) با استفاده از معادله تجربی محاسبه



شکل ۷- اثر توزیع نوع گروه عاملی بر افزایش گرانروی HTPB- بدون کاتالیزگر [۱۸].



شکل ۸- بررسی شکل پخت HTPB و HMDI نوع: (الف) ۱، (ب) ۲ و (پ) ۳ [۱۹].

در HTPB نوع ۱ (تقریباً ۸۶ min) مقدار وینیل بسیار زیاد و توزیع وزن مولکولی گسترده است، در نتیجه زمان نقطه ژل شدن باید حداقل باشد. در HTPB نوع ۳ زمان ژل شدن مقدار متوسطی (حدود ۸۰ min) است. نتایج تجربی این توجیه در باره نقطه ژل را تایید می کند [۲۰]. افزایش مقدار وینیل در انواع مختلف HTPB به افزایش گرانشی پیونده پلیمر پخت نشده منجر می شود. زیرا وجود گروه وینیل به عنوان لنگر عمل می کند و مانع از لغزش مولکولی می شود. این عمل باعث افزایش گرانشی سامانه پیونده بر پایه HTPB می شود [۱۳]. به طور کلی، با افزایش غلظت ریزساختارهای سیس و ترانس و کاهش ریزساختار وینیل در پیش پلیمر HTPB، گرانشی پیونده کاهش و عمر کاربری افزایش می یابد [۱۳، ۲۰].

اثر مقدار هیدروکسیل پیش پلیمر HTPB بر عمر کاربری

با توجه به جدول ۶، پیش پلیمر HTPB با کمترین مقدار OH، بیشترین گرانشی را دارد. به عبارت دیگر، با کاهش مقدار OH در پیش پلیمر HTPB، گرانشی سامانه پیونده افزایش می یابد. در نتیجه با بیشتر شدن مقدار هیدروکسیل در پیش پلیمر HTPB، عمر کاربری سامانه پیونده افزایش می یابد [۱۸].

نتیجه گیری

مطابق با گزارش های ارائه شده پژوهشگران در باره کامپوزیت های پرانرژی بر پایه HTPB و با بررسی اثر پارامترهای ریزساختاری HTPB بر عمر کاربری کامپوزیت های پرانرژی بر پایه آن با استفاده از

پیش پلیمر HTPB بر گرانشی، شکل های پخت ترکیب پلی-یورتان با انواع مختلف HTPB، مطابق با شکل ۸، ارزیابی شده اند. ترکیب پلی یورتان ثابت در نظر گرفته شده است [۲۰].

بر اساس شکل ۸، در نمونه ب یعنی نوع ۲ HTPB + HMDI زمان ژل شدن (تقریباً ۹۳ min) نسبت به دو ترکیب دیگر بیشتر است. این موضوع نشان می دهد، HTPB نوع ۲ دارای مقدار وینیل کم و توزیع وزن مولکولی کمتری است. با وجود ریزساختار وینیل و توزیع وزن مولکولی گسترده، واکنش شبکه ای شدن در سرعت های بیشتری رخ می دهد، از این رو زمان زمان ژل شدن کاهش می یابد.

جدول ۶- روند افزایش گرانشی با تغییر مقدار هیدروکسیل پلیمر HTPB حاصل از روش رادیکال آزاد [۱۷].

گرانشی در ۸۰°C (Poise)	مقدار هیدروکسیل (meq/g)
۲۴	۶۹/۱
۴۲	۴۴/۱
۴۷	۳۵/۱
۳۹	۹۹/۰
۳۷	۹۸/۰
۴۲	۸۶/۰
۵۴	۸۵/۰
۶۳	۷۲/۰
۵۳	۷۰/۰
۱۳۱	۵۵/۰
۸۹۱	۲۵/۰

کم در مقدار r به دست آمده، باعث افزایش عمر کاربری نسبت به فرمول بندی دارای مقدار Fh زیاد در مقدار r مربوط می شود.

- با کاهش مقدار OH در پیش پلیمر HTPB، گرانروی سامانه پیونده افزایش می یابد. در نتیجه با بیشتر شدن مقدار هیدروکسیل در پیش پلیمر HTPB، عمر کاربری سامانه پیونده افزایش می یابد.

- با افزایش غلظت ریزساختارهای سیس و ترانس و کاهش ریزساختار وینیل در پیش پلیمر HTPB، گرانروی پیونده کاهش و عمر کاربری افزایش می یابد.

مراجع

- Guery J.F., Chang I.S., Shimada T., Glick M., Boury D., Robert E., Napior J., and et al., Solid Propulsion for Space Applications: an Updated Roadmap, *Acta Astronaut.*, **66**, 201-219, 2010.
- Azargoon M., Kebritchi A., and Nazari M., Investigation the Effect of NCO/OH Ratio, Amount and Type of Curing Catalyst on the Pot Life of HTPB Based Binder System, *J. Appl. Res. Chem. Polym. Eng. (Persian)*, **2**, 65-76, 2019.
- Vilar W.D., Menezes S.M.C., and Seidl P.R., Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *Polym. Bull.*, **38**, 311-318, 1997.
- Kebritchi A. and Taghi Nejad H.M., Effect of Process Parameters on Pot Life of Solid Propellant Composite Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene: A Short Review, *Polymerization (Persian)*, **8**, 52-62, 2018.
- Kebritchi A. and Taghi Nejad H.M., Effect of Material Parameters on Pot Life of Composite Solid Propellant Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene: A Short Review, *Polymerization (Persian)*, **8**, 57-68, 2018.
- Zhu X., Xiaodong F., Zhao N., Liu J., Min X., and Zichao W., Comparative Study of Structures and Properties of HTPB Synthesized Via Three Different Polymerization Methods, *Polym. Test.*, **68**, 201-207, 2018.
- Ramarao M., Scarish K.J., Ravindran P.V., Chandrasekharan G., Alwan S., and Sastri K.S., Correlation of Binder Mechanical Properties with Functionality Type and Molecular Weight Distribution for Hydroxy-Terminated Polybutadienes: ^{13}C NMR and SEC Studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 435-444, 1993.
- Odian G., *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 60-47, 2004.
- Sekkar V., Alex A.S., Kumar V., and Bandyopadhyay G.G., Pot Life Extension of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Binder System by Tailoring the Binder Polymer Microstructure, *J. Macromol. Sci., Part A.*, **54**, 171-175, 2017.
- Alex A.S., Kumar V., Sekkar V., and Bandyopadhyay G.G., A Fast and Effective Pyridine-Free Method for the Determination of Hydroxyl Value of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene and other Hydroxy Compounds, *J. Energy Mater.*, **35**, 292-299, 2017.
- Ninan K.N., Balagangadharan V.P., and Catherine K.B., Studies on the Functionality Distribution of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene and Correlation with Mechanical Properties, *Polymer*, **32**, 628-635, 1991.
- Sekkar V., Alex A.S., Kumar V. and Bandyopadhyay G.G., Theoretical Evaluation of Crosslink Density of Chain Extended Polyurethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Butanediol and Comparison with Experimental Data, *J. Energy Mater.*, **36**, 38-47, 2018
- Dey A., Sikder A.K., and Athar J., Micro-Structural Effect on Hydroxy Terminated Poly Butadiene (HTPB) Prepolymer and HTPB Based Composite Propellant, *Mol. Nanotechnol. Nanomed.*, **1**, 1-7, 2017.
- Ahmad N., Amir S., Naheed R., Baig Z.I., and Rizvi M.H., Microstructure Study of Propellant Binder, *Adv. Mater. Res. Trans. Technol. Publ.*, **570**, 42-37, 2012.
- Dai L., Wang X., Bu Z., Li B.G. and Jie S., Facile Access to Carboxyl-Terminated Polybutadiene and Polyethylene from

- Cis-Polybutadiene Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 46934, 2012.
16. Frankland J., Edwards H., Johnson A., Lewis I., and Poshyachinda S., Critical Assessment of Vibrational and NMR Spectroscopic Techniques for the Microstructure Determination of Polybutadienes, *Spectrochim. Acta. Part A.*, **47**, 1511-1524, 1991.
17. Kosaka K., Suzuki S., Fukuma D., Yamamoto A., and Maruizumi H., Development of HTPB Binder for Solid Propellant, *24th Joint Propulsion Conference*, Massachusetts, 3352-3388, 11-13 July, 1988.
18. Ono K., Shimada H., Nishimura T., Yamashita S., Okamoto H., and Minoura Y., Effects of Number-Average Molecular Weight of Liquid Hydroxyl-Terminated Polybutadiene on Physical Properties of the Elastomer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3223-3235, 1977.
19. Sekkar V. and Raunija T.S.K., Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art, *J. Prop. Pow.*, **31**, 16-35, 2014.
20. Dey A., Khan M.A.S., Athar J., Sikder A.K. and Chattopadhyay S., Effect of Microstructure on HTPB Based Polyurethane (HTPB-PU), *J. Mater. Sci. Eng. B.*, **5**, 145-151, 2015.