

تهیه الاستومر پلی یورتانی با استفاده از HTPB سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رادیکالی زنده با واسطه نایتروکساید (۲) بررسی خواص دینامیکی - مکانیکی

حسن رضایی حقیقت^۱، مهدی باریکانی^{۲*}، جلیل مرشدیان^۳

۱- پژوهشگر، پژوهشکده سامانه های حمل و نقل فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران، ۳ و ۲- استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران (تاریخ وصول: ۹۳/۱۰/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۲)

چکیده

به منظور افزایش درجه عاملیت HTPB پلیمریزاسیون رادیکالی زنده با واسطه نایتروکساید درجا (In-situ NMP) ۳،۱- بوتادیان در حضور عامل کنترل کننده TEPA به عنوان پیش ماده نایتروکساید سه عاملی انجام شده است. سپس از این HTPB که دارای درجه عاملیت بالایی است (PFHTPB)، در تهیه الاستومر پلی یورتانی استفاده شده و تأثیر استفاده از این رزین در خواص دینامیکی - مکانیکی و انتقال های دمایی در آزمون های DMTA و DSC مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از رزین PFHTPB، افزایش قابل توجه در چگالی شبکه، همراه با افزایش ناچیز در دمای انتقال شیشه ای الاستومر پلی یورتان مربوطه مشاهده شد. به دلیل افزایش چگالی شبکه در ساختار الاستومر تهیه شده از رزین PFHTPB، کاهش قابل توجه در فاکتور اتلاف مشاهده شد. همچنین نتایج آزمون DSC نشان دهنده عدم تشکیل فاز بلوری در شبکه الاستومر تهیه شده از PFHTPB بود.

واژه های کلیدی: پلیمریزاسیون رادیکالی زنده با واسطه نایتروکساید، HTPB، درجه عاملیت، خواص دینامیکی - مکانیکی، الاستومر پلی یورتان.

Preparation of HTPB-Based Polyurethane Elastomer using Polyfunctional HTPB Synthesized by In-Situ Nitroxide Mediated Polymerization of 1,3-Butadiene 2) Dynamic- Mechanical Properties Investigation

H. Rezaei Haghighat¹, M. Barikani^{2*}, J. Morshedian³

1- Space Transportation Research Institute, Iranian Space Research Center

2,3- Iran Polymer and Petrochemical Institute

(Received: 01/05/2015, Accepted: 03/10/2015)

Abstract

In order to increasing of hydroxyl functionality of HTPB, an in-situ nitroxide mediated polymerization (NMP) of 1,3-butadiene was carried out in presence of TEPA as a polyfunctional nitroxide precursor. The effects of this new hydroxyl-terminated polybutadiene on thermal and dynamic-mechanical properties of its corresponding polyurethane elastomer were studied via DSC and DMTA tests. A significant enhancement in crosslink density of the elastomeric product with small increase in glass transition temperature was achieved using PFHTPB. Also the absence of any endothermic peak in DSC thermogram was an indication of no crystalline domain existing in these samples.

Keywords: Nitroxide-Mediated Polymerization, Hydroxy Terminated Polybutadiene, Functionality, Polyurethane Elastomer, Dynamic-Mechanical Properties.

* Corresponding Author E-mail: m.barikani@ippi.ac.ir

"Journal of Energetic Materials" Volume 10, No.1, Serial No.25, Spring 2015

۱- مقدمه

پلی یورتانهای پایه HTPB^۱ به دلیل خاصیت آب گریزی بخش‌های بوتادیانی (مقاومت مناسب در برابر آب^۲) و حفظ انعطاف پذیری در دمای پایین (دمای انتقال شیشه‌ای پایین) دارای قابلیت استفاده در دامنه وسیعی از کاربردها، نظیر بایندر سوخت جامد مرکب، چسب، آب بندها، پوشش‌های ضد سایش و ضد آب، فوم‌ها، عایق‌های حرارتی و... می‌باشند. رزین HTPB به طور صنعتی و با استفاده از دو روش آنیونی و رادیکالی، به ترتیب با درجه عاملیت نزدیک به ۲ و اندکی بزرگ‌تر از ۲ قابل تهیه است [۱]. خصوصیات پلی‌یورتان به دست آمده از HTPB تهیه شده از هر دو روش آنیونی [۴-۲] و رادیکالی [۱۲-۵] که متأثر از مواد افزودنی، به ویژه عوامل شبکه‌ای کننده است، به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. از متداول‌ترین روش‌های افزایش چگالی شبکه در الاستومرهای پایه پلی یورتان استفاده از رزین با درجه عاملیت بالا، افزودن پلی‌ال‌های با درجه عاملیت ۳ و یا بیشتر (عوامل شبکه‌ای کننده) و یا استفاده از نسبت ایزوسیانات به پلی‌ال بالاتر از یک است. مطالعات گسترده‌ای در زمینه تأثیر این عوامل بر روی چگالی شبکه و همچنین تأثیر چگالی شبکه بر روی خواص نظیر درصد تورم در حلال، تخریب حرارتی، خواص دمایی، و مورفولوژیک الاستومرهای پایه پلی‌یورتان انجام شده است [۲۵-۱۳]. از طرف دیگر از ویژگی‌های بسیار مهم یک پلی‌ال که خواص نهایی الاستومر را تحت تأثیر قرار می‌دهد، درجه عاملیت پلی‌ال است [۱] برخلاف پلی‌ال‌های پایه پلی‌استر و پلی‌اتر که قابل تهیه با درجات مختلف عاملیت هستند، به دلیل محدودیت‌های مترتب بر پلیمریزاسیون رادیکالی، به ویژه عدم کنترل بر ریز ساختار محصول پلیمریزاسیون، تهیه HTPB با درجه عاملیت بالا به طور کلی مورد توجه قرار نگرفته و هیچ تحقیقی در این زمینه انجام نشده است. هرچند گزارشاتی در مورد افزایش درجه عاملیت HTPB با استفاده از اصلاح شیمیایی HTPB ارائه شده است. از این دسته می‌توان به واکنش HTPB با یک تیول اشاره نمود که منجر به ایجاد شاخه‌های جانبی حاوی گروه هیدروکسی در طول زنجیر HTPB می‌شود [۲۶]. از طرفی دیگر پلیمریزاسیون زنده رادیکالی به ویژه پلیمریزاسیون رادیکالی با واسطه نایتروکسید (NMP)^۳، با استفاده از مزایای روش‌های پلیمریزاسیون زنده، امکان تهیه پلیمرهای با ساختار از پیش تعریف شده^۴ را ایجاد نموده است. در این راستا پلیمریزاسیون ۳،۱- بوتادیان در حضور آغازگر هیدروژن پراکساید و عامل کنترلی دی‌فنیل نایتروکساید (DPN) [۲۷] و سنتز HTPB با درجه عاملیت بالا (PFHTPB)^۵، با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا رادیکالی با واسطه نایتروکسید^۶ در حضور پیش ماده عامل کنترلی تترا اتیلن پنتاآمین

TEPA [۲۸] مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی خواص مکانیکی و پایداری حرارتی الاستومر پلی یورتان تهیه شده از این رزین نشان دهنده بهبود جدی خواص مکانیکی و تغییرات بسیار اندک در پایداری حرارتی این الاستومر در مقایسه با الاستومر تهیه شده از رزین HTPB صنعتی است [۲۹]. در این تحقیق گرانیوز رزین سنتزی (PFHTPB) و تابعیت دمایی آن با HTPB صنعتی مقایسه شده، سپس با دیدگاه بررسی نقش عامل شبکه‌ای کننده رزین PFHTPB، این رزین در ترکیب درصد‌های مختلف به HTPB صنعتی اضافه شده، و با استفاده از عامل پخت تولون دی‌ایزوسیانات (TDI) الاستومر PU تهیه شده و رفتار دینامیکی- مکانیکی و حرارتی نمونه‌ها با استفاده از آزمون‌های DMTA و DSC مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز پلی ال

در این پروژه از گاز ۳،۱- بوتادیان، آب اکسیژنه (۳۰٪)، ایزوپروپانول، تترا اتیلن پنتاآمین (TEPA)، ساخت شرکت Merck و HTPB با وزن مولکولی متوسط عددی ۲۸۰۰ g/mol، محتوای هیدروکسیل meq/g ۰/۸۱ و درجه عاملیت ۲/۳ eq/mol ساخت شرکت Zibo Qilong Chemical Industry Co کشور چین و دی اکتیل آدیپات (DOA) و تولون دی ایزوسیانات (TDI) ساخت شرکت Science Material Bayer کشور آلمان استفاده شده است. تمامی مواد بدون هر گونه آماده‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۲-۲- تجهیزات

تهیه رزین PFHTPB با استفاده از راکتور Buchi Glasuster مدل Buchiglaususter bep 280 مجهز به سیستم کنترل کننده دما، دور همزن، سیستم سرمایش و گرمایش Huber مدل Unistat 340 HT ساخت کشور آلمان و نمایشگرهای دیجیتالی Buchi data system bds Sc94 انجام شده است. از اسپکترومتر NMR Bruker AC 400 برای تعیین ریز ساختار و اندازه گیری محتوای هیدروکسیل؛ از دستگاه ویسکومتر Anton paar MCR 301 ساخت کشور اتریش جهت تعیین گرانیوز محصول الیگومری در سرعت برشی ۱/s ۲۵ و سرعت تغییرات دما ۱°C/min؛ از دستگاه Tritec 2000 DMA (Triton Technology Ltd, UK) برای بررسی خواص دینامیکی- مکانیکی نمونه‌ها در شرایط نمونه سازی با ابعاد طول ۱۲/۵، عرض ۱۰ و ضخامت ۲/۵ میلی متر و اعمال تنش خمشی با استفاده از یک تکیه‌گاه^۷، در دامنه دمایی ۱۰۰°C الی ۱۰۰- و سرعت افزایش دمای ۵°C/min؛ و از دستگاه Mettler toledo DSC 1;

7-Single Cantilever

1-Hydroxy-Terminated Polybutadiene
 2-Good Hydrolytic Resistance
 3-Nitroxide-Mediated Polymerization
 4-Well- Defined Polymers
 5-Polyfunctional Hydroxy-Terminated Polybutadiene
 6-In-Situ NMP

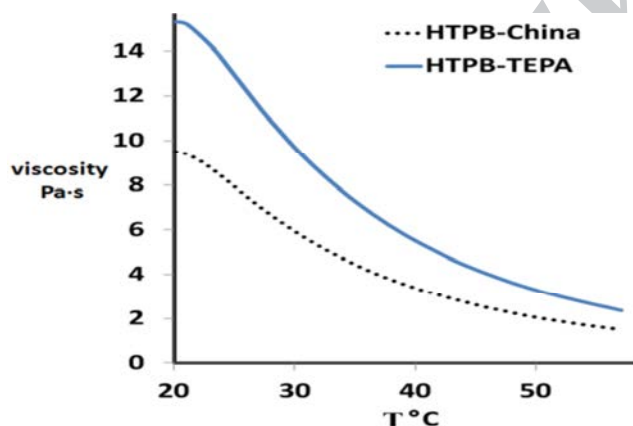
یکسان دارند. تفاوت جدی دو نوع رزین که در این تحقیق مورد توجه قرار گرفته درجه عاملیت بالاتر رزین PFHTPB است که موجب تغییرات جدی در رفتار الاستومر پلی یورتان تهیه شده از این رزین می شود.

جدول ۱- مشخصات رزین های HTPB صنعتی و PFHTPB.

نمونه	M_n (GPC)	OH_n (meq/g)	درجه عاملیت (eq/mol)	گرانروی @ ۲۵°C (Pa.s)	گرانروی @ ۵۰°C (Pa.s)	[1,2] %	[1,4] %
HTPB صنعتی	۳۱۰۰	۰/۷۹	۲/۴۵	۱/۷	۸/۰	۱۹	۸۱
PFHTPB	۹۰۲۰	۰/۴	۳/۵۸	۲/۶	۱۳/۱	۱۷	۸۳

۳-۱- بررسی گرانروی و تابعیت دمایی گرانروی رزین PFHTPB

با توجه به کاربرد HTPB در تهیه الاستومرهای پایه PU که عموماً به صورت ریخته گری و یا تزریق RIM مورد استفاده قرار می گیرد، گرانروی پایین رزین، یکی از مشخصات اصلی این دسته از رزین ها است. بر این اساس با توجه به دامنه دمایی کاربرد این دسته از رزین ها، گرانروی هر دو رزین در دامنه دمایی ۶۰°C - ۲۰°C مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آزمون گرانروی سنجی در دماهای مختلف در شکل (۱) آورده شده است.



Shear Rate:d(gamma)/dt = 25 1/s , Temperature: T = 20 ... 60 °C lin; |Rate| = 1 °C per min

شکل ۱- تغییرات گرانروی رزین HTPB صنعتی و PFHTPB با تغییر دما در سرعت برشس 25 s^{-1} و سرعت گرمایشی $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

نکته جالب توجه اینکه بر اساس رابطه مارک-هاوینک^۳ گرانروی رزین در یک رابطه توانی وابسته به وزن مولکولی متوسط جرمی آن است (رابطه

Instruments در دامنه دمایی ۲۰۰ الی ۱۰۰- و سرعت افزایش دمای $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، جهت تعیین انتقالات حرارتی نمونه ها استفاده شده است.

۳-۲- پلیمریزاسیون رادیکالی ۳،۱- بوتادی ان در حضور آغازگر هیدروژن پراکساید

ایزوپروپانل، آب اکسیژنه و آمین به داخل راکتور توزین شدند. سپس هوای داخل راکتور با گاز بی اثر نیتروژن جایگزین شد. انتقال ۳،۱- بوتادی ان با استفاده از روش توزین معکوس تحت فشار ۵ الی ۶ بار انجام شد. واکنش در دمای 130°C و سرعت هم زدن 150 دور بر دقیقه، به مدت ۶ ساعت ادامه یافت. فشار راکتور در ابتدا به ۱۸ بار رسیده و با پیشرفت واکنش تا ۱۰ بار کاهش یافت. پس از اتمام واکنش، ابتدا دمای راکتور تا دمای محیط کاهش داده شد سپس محصول واکنش ۵ مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت آب و حلال احتمالی باقی مانده در سیستم، به کمک آون خلاء در درجه حرارت 50°C و فشار ۵۰ میلی بار، از آن جدا شد.

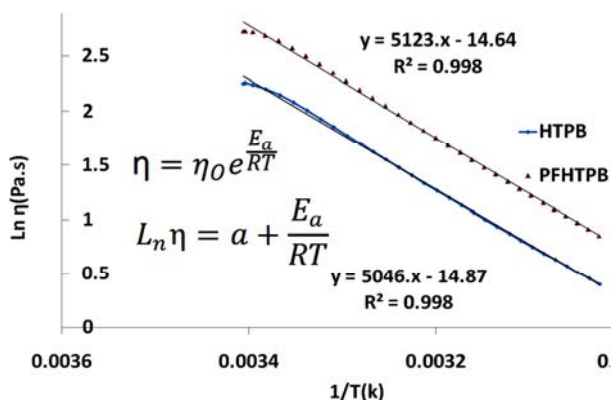
۳-۲- سنتز الاستومر PU با استفاده از رزین HTPB

به منظور تهیه الاستومر PU از پلی ال تهیه شده در پروژه و مقایسه خواص الاستومر حاصل از این پلی ال و HTPB صنعتی از روش تک مرحله ای^۱ استفاده شد. بر این اساس طبق استاندارد ASTM D412، جهت بررسی خواص مکانیکی در آزمون کشش، صفحات الاستومری با ضخامت حدود ۴ میلی متر و ابعاد 17×17 سانتی متر تهیه شد. برای این منظور ابتدا ۴۵ گرم رزین پلی ال به همراه مقدار مورد نیاز عامل پخت TDI در ظرف مناسب هم زده شد، سپس به مدت ۳-۵ دقیقه در دمای 50°C تحت خلا حباب زدایی شد. در مرحله بعد رزین با احتیاط بر روی صفحات آلومینیومی با پوشش تفلونی که از قبل به روغن سیلیکون آغشته شده و در اتو 60°C از پیش گرم شده بود منتقل شد. پس از اطمینان از عدم وجود حباب، رزین صفحه ای حاصل به منظور تکمیل پخت، به مدت ۷۲ ساعت در اتو 80°C قرار گرفت. پس از مرحله پخت صفحات الاستومری به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شده، سپس از صفحه آلومینیومی با احتیاط جدا شده و با استفاده از پنچ استاندارد، دمبل مورد نظر از آن تهیه شد.

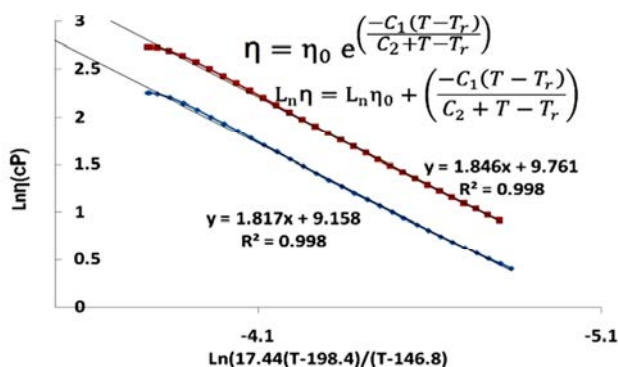
۳- نتایج و بحث

خلاصه مشخصات هر دو رزین HTPB و PFHTPB در جدول (۱) ارائه شده است. ملاحظه می شود نمونه PFHTPB علی رغم وزن مولکولی حدود ۳ برابری نسبت به HTPB صنعتی دارای گرانروی $15/3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ در مقایسه با گرانروی $9/51 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ رزین صنعتی است. با افزایش دما گرانروی هر دو رزین کاهش می یابد و در دماهای بالای 50°C هر دو رزین تقریباً گرانروی

می‌کنند. نمودارهای ارائه شده در شکل‌های (۳) و (۴) نشان دهنده چگونگی تابعیت دمایی هر دو رزین به ترتیب در مدل‌های آرنیوس و WLF است. نکته جالب توجه اینکه به طور معمول از مدل WLF در دامنه دمایی $T_g + 100^\circ\text{C}$ و از مدل آرنیوس در دامنه دمایی بالاتر استفاده می‌شود. ولی هر دو مدل در مورد رزین‌های مورد بررسی مطابقت خوبی نشان می‌دهند.



شکل ۳- بررسی تغییرات گرانیوی رزین HTPB صنعتی و PFHTPB با تغییر دما با استفاده از مدل آرنیوس.



شکل ۴- بررسی تغییرات گرانیوی رزین HTPB صنعتی و PFHTPB با تغییر دما با استفاده از مدل WLF.

شایان ذکر است در معادلات ارائه شده عرض از مبدأ کوچک‌تر برای رزین HTPB نشان دهنده گرانیوی پایین‌تر در دمای مرجع (در این تست‌ها دمای 20°C) است. در حالی که شیب بیشتر خط مربوط به رزین PFHTPB در هر دو نمودار نشان دهنده تابعیت بیشتر دمایی این رزین و به عبارت دیگر افت سریع‌تر گرانیوی این رزین با افزایش دما است.

۳-۲- تأثیر استفاده از PFHTPB در رفتار دینامیکی - مکانیکی نمونه الاستومری

به منظور کاهش تعداد آزمون‌ها و همچنین ارائه تحلیل منسجم‌تر از داده‌های حاصل، با استفاده از برنامه MINITAB یک طراحی آزمایشگاهی با دو فاکتور و در پنج سطح انجام شد. این انتخاب بر این اساس صورت گرفت که دو فاکتور R به عنوان تعیین‌کننده نسبت بخش‌های سخت و

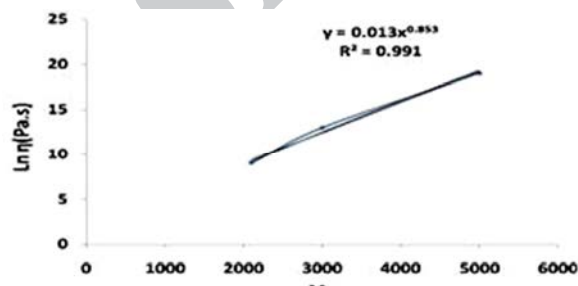
(۱). مقدار اندیس توانی a در این رابطه عموماً وابسته به ناحیه وزن مولکولی پلیمر است. به این معنی که در مقدار وزن مولکولی کمتر از وزن مولکولی بحرانی (M_c)، a برابر با یک و در وزن‌های مولکولی بالاتر از M_c این مقدار حدود $3/5-2/4$ است (روابط ۲ و ۳). برای پلیمرهای مختلف متفاوت بوده و به لحاظ تئوری نقطه شروع گره خوردگی در زنجیرها است.

$$\eta = K M^a \quad (1)$$

$$\eta = K M^1 \quad \text{below } M_c \quad (2)$$

$$\eta = K M^{3.4-3.5} \quad \text{above } M_c \quad (3)$$

چگونگی تغییرات گرانیوی رزین HTPB صنعتی (LBH resin) تولیدی شرکت سارنومر با تغییر وزن مولکولی بر اساس اطلاعات ارائه شده توسط این شرکت در شکل (۲) ارائه شده است. ملاحظه می‌شود چگالی HTPB به صورت خطی با افزایش وزن مولکولی افزایش می‌یابد و در صورت استفاده از رابطه مارک-هاوینک برای این رزین‌ها مقدار اندیس توانی a برابر با $0/89$ به دست می‌آید.



شکل ۲- تغییرات گرانیوی رزین HTPB صنعتی تولیدی شرکت سارنومر با افزایش وزن مولکولی.

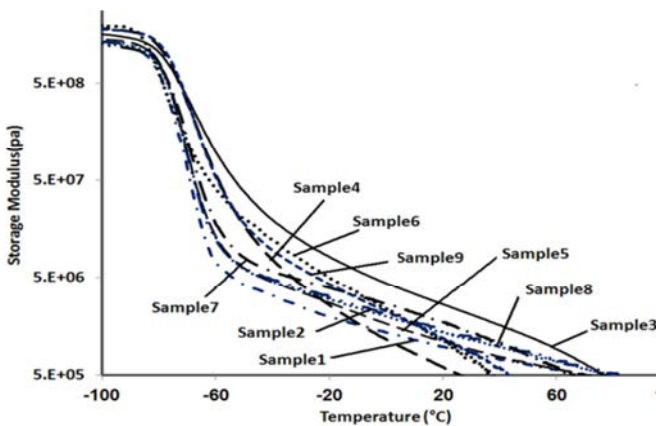
در حالی که در مورد رزین PFHTPB مشاهده می‌شود که گرانیوی این رزین در مقایسه با آنچه که از افزایش وزن مولکولی انتظار می‌رفت، پایین‌تر است و با در نظر گرفتن گرانیوی HTPB صنعتی، مقدار a برابر با $0/46$ به دست می‌آید که با فرض قرار گرفتن وزن مولکولی متوسط این رزین‌ها در ناحیه وزن مولکولی کمتر از M_c باز هم مقدار a بسیار کوچکتر از مقدار پیش بینی شده در رابطه مارک-هاوینک است. این موضوع را می‌توان به تغییر ساختار خطی در رزین صنعتی به ساختار انشعاب‌دار و یا ستاره‌ای در PFHTPB نسبت داد که تأییدی بر مشاهدات قبلی مبنی بر افزایش درجه عاملیت رزین PFHTPB و همچنین افزایش خواص مکانیکی الاستومر PU تهیه شده از این رزین است.

از طرف دیگر بررسی تابعیت دمایی رزین‌های HTPB و PFHTPB با استفاده از مدل‌های رایج نشان می‌دهد که هر دو رزین از این مدل‌ها به ویژه مدل آرنیوس و مدل WLF^۲ به خوبی و با مطابقت بالایی تبعیت

1-Sartomer
2-Williams-Landel-Ferry Model

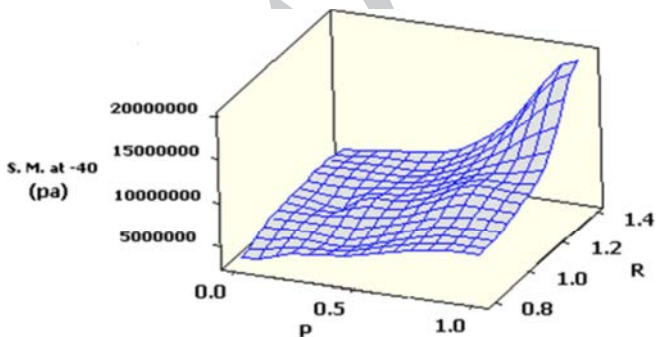
۳-۳- بررسی اثر تغییرات R و ρ بر مدول ذخیره

با توجه به تأثیر چگالی شبکه بر مدول ذخیره که موجب افزایش مقدار مدول ذخیره در ناحیه بالای T_g (ناحیه الاستیک) می‌شود، چگونگی تغییرات مدول ذخیره برای نمونه‌های الاستومر در ناحیه الاستیک به ویژه در ناحیه پایانی افت شدید مدول ذخیره (دمای -40°C)، در جدول (۲) و شکل (۶) ارائه شده است. بیشینه مدول ذخیره در این ناحیه مربوط به نمونه‌های تهیه شده از رزین PFHTPB است، که نشان دهنده افزایش جدی چگالی شبکه در این نمونه‌ها است. ملاحظه می‌شود مقدار مدول ذخیره برای نمونه‌های PU-۳ و PU-۴ (تهیه شده از PFHTPB)، بیش از پنج برابر نمونه‌های PU-۱ و PU-۳ (تهیه شده از HTPB صنعتی) است.



شکل ۶- وضعیت مدول ذخیره در ناحیه الاستیک برای نمونه‌های PU تهیه شده در R و ρ متفاوت.

همچنین مقایسه مدول ذخیره نمونه‌ها در ناحیه الاستیک و به طور اخص در دمای -40°C در جدول (۲) و شکل (۷) ارائه شده است. ملاحظه می‌شود با افزایش ρ و R مقدار مدول ذخیره در ناحیه بالای T_g افزایش می‌یابد ولی R تأثیر کمتری بر مدول ذخیره در این ناحیه دارد.



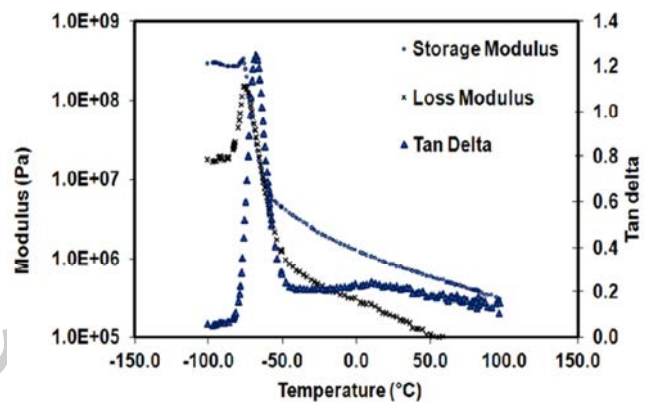
شکل ۷- نمودار چگونگی تغییرات مدول ذخیره در ناحیه بالای T_g (-40°C) با تغییر R و ρ.

بخش‌های نرم^۱ تشکیل دهنده الاستومر و ρ به عنوان تعیین‌کننده چگالی شبکه الاستومر، تأثیر جدی بر خواص الاستومر دارند. نتایج خواص دینامیکی- مکانیکی نمونه‌های به دست آمده در طراحی آزمایشگاهی در جدول (۲) ارائه شده است. متغیرهای R و ρ به صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$R = \frac{[\text{TDI}]}{[\text{Polyol}]}$$

$$\rho = \frac{[\text{PFHTPB}]}{[\text{PFHTPB}] + [\text{HTPB}]}$$

در شکل (۵) رفتار دینامیکی- مکانیکی (آزمون DMTA) نمونه PU-۲ شامل تغییرات مدول ذخیره (E')، مدول اتلاف (E'') و فاکتور اتلاف ($\tan \delta$) به عنوان تابعی از دما نمایش داده شده است. این نمونه دارای R و ρ برابر با ۱/۳ و ۰/۱۰ است. تمامی نمونه‌های پلی‌یورتانی تهیه شده دارای رفتار الاستومری و دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر از دمای محیط، مشابه آنچه در شکل (۵) ارائه شده، هستند.



شکل ۵- نتیجه آزمون DMTA شامل نمودار تغییرات مدول ذخیره (E')، مدول اتلاف (E'') و فاکتور اتلاف ($\tan \delta$) نمونه الاستومری PU-۱.

مشاهده می‌شود در زیر دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، مدول ذخیره (الاستیک) ثابت و در حدود 10^9 پاسکال و بیش از یک واحد در مقیاس توانی از مدول اتلاف (ویسکوز) بزرگ‌تر است. در این ناحیه با توجه به عدم امکان حرکت زنجیرهای پلیمری، تغییرات مدول به شدت کم شده و تقریباً ثابت است. همچنین مدول ذخیره در مقدار بیشینه و مدول اتلاف و فاکتور اتلاف در مقدار کمینه خود قرار دارند. با افزایش دما تا ناحیه T_g ، به دلیل امکان حرکت زنجیرهای پلیمری مدول ذخیره به سرعت افت می‌کند تا در حدود دمای 60°C الی 70°C به ناحیه صاف الاستومری^۲ می‌رسد. در این ناحیه مدول اتلاف و در نتیجه فاکتور اتلاف که خود حاصل تقسیم این دو مدول (E''/E') است، به مقدار بیشینه خود می‌رسند. با توجه به شباهت رفتار نمونه‌ها در آزمون DMTA تنها یکی از نمودارها ارائه شده است.

جدول ۲- نتایج خواص مکانیکی نمونه‌های الاستومری تهیه شده از HTPB و PFHTPB در مقادیر مختلف R و ρ .

داده‌های آزمون DMTA				مشخصات نمونه الاستومر		
$E'@ -40^{\circ}\text{C}$ (10^5*Pa)	$E'@ -40^{\circ}\text{C}$ (10^6*Pa)	Tan delta	T_g	ρ	R	نمونه
۶/۹۲	۳/۲۵۸	۱/۲۵	-۶۶/۸	۰/۰	۱/۳	۱
۶/۸۲	۵/۳۵۱	۱/۰۵	-۶۸/۴	۰/۰	۰/۸	۲
۶۳/۸۰	۱۹/۵۰	۰/۴۸	-۶۰/۴	۰/۱	۱/۳	۳
۳۳/۸۰	۷/۵۵	۰/۶۴	-۶۲/۰	۰/۱	۰/۸	۴
۱۲/۹۲	۶/۵۰	۰/۹۷	-۶۶/۷	۰/۲	۱/۱	۵
۹/۱۰	۴/۴۴	۰/۸۰	-۶۶/۸	۰/۳۳	۰/۹	۶
۱۰/۹۲	۵/۷۴	۰/۸۷	-۶۲/۳	۰/۸	۱/۱	۷
۷/۹۳	۴/۵۰	۱/۰۲	-۶۶/۰	۰/۳۳	۱/۲	۸
۳۳/۸۶	۹/۵۸	۰/۶۶	-۶۴/۵	۰/۳۳	۱/۱	۹

تشکیل پیوند آلفانات، موجب افزایش چگالی شبکه می‌شود، تغییرات در مدول ذخیره در مقادیر بالای R تشدید شده است.

۳-۴- بررسی اثر تغییرات R و ρ بر مدول اتلاف

افزایش پلی‌دیسپرسیته در نمونه‌ها علاوه بر این که بر شیب افت مدول ذخیره در ناحیه T_g تأثیر دارد، بر روی دما و پهنای پیک مدول اتلاف در ناحیه T_g نیز تأثیر دارد. تغییرات نقطه بیشینه مدول اتلاف نمونه‌های الاستومر PU در شکل (۸) نمایش داده شده است. با بررسی نمودار تغییرات مدول اتلاف نمونه‌های الاستومر، نکات زیر برداشت می‌شود.

- با افزایش درصد مولی PFHTPB در نمونه‌های PU، نقطه بیشینه مدول اتلاف در دمای بالاتری ظاهر می‌شود که نشان دهنده افزایش دمای T_g است.

- با افزایش درصد مولی PFHTPB در نمونه‌های PU، مقدار بیشینه مدول اتلاف افزایش می‌یابد.

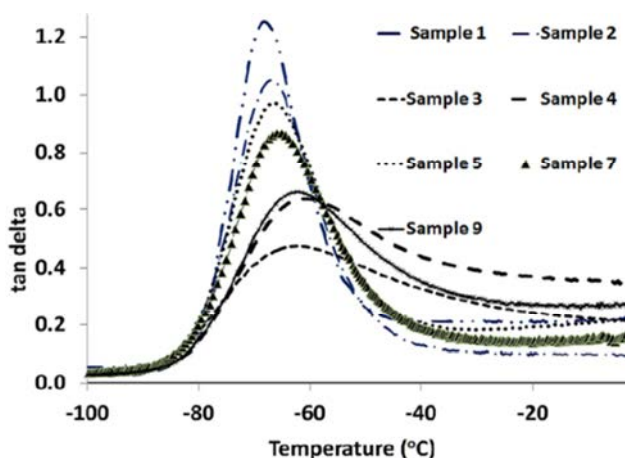
- با افزایش درصد مولی PFHTPB در نمونه‌های PU، پیک مدول اتلاف پهن‌تر می‌شود.

شایان ذکر است نمونه‌های ۳ و ۴ که از PFHTPB تهیه شده‌اند، دارای بالاترین مقدار مدول اتلاف در ناحیه شیشه‌ای هستند که نشان دهنده افزایش رفتار ویسکوز نمونه در اثر افزایش چگالی شبکه است. از طرفی دیگر پهن‌تر شدن پیک ناحیه T_g در تغییرات مدول اتلاف را می‌توان ناشی از افزایش پلی‌دیسپرسیته نمونه‌ها و فاصله بین نقاط اتصال عرضی دانست. به این ترتیب افزایش مدول اتلاف با افزایش چگالی شبکه را می‌توان به غلبه اثر افزایش پلی‌دیسپرسیته بر عامل چگالی شبکه نسبت داد. وابستگی مؤلفه مدول اتلاف با متغیرهای R و ρ در رابطه (۵) ارائه شده است. ضریب حدود ۱۰ برابری متغیر ρ در مقایسه با متغیر R نشان دهنده تأثیر جدی‌تر ρ بر افزایش مدول اتلاف است.

در حقیقت افزایش مدول ذخیره در این ناحیه به دلیل افزایش چگالی شبکه در پلیمر است. همچنین در نمونه‌های با ρ بالاتر، افت مدول دارای شیب کمتری است (شکل ۶). کاهش شیب تغییرات در این ناحیه معیاری از افزایش پلی‌دیسپرسیته در نمونه‌ها است. بایستی توجه داشت که با افزایش مقدار ρ و یا رزین PFHTPB با توجه به توزیع چند قله‌ای وزن مولکولی این رزین، پلی‌دیسپرسیته نمونه‌های الاستومر PU نیز افزایش می‌یابد. این موضوع با افزایش چگالی شبکه، و با توجه به افزایش پلی‌دیسپرسیته در فاصله بین نقاط شبکه‌ای شده تشدید می‌شود. به طور مثال ملاحظه می‌شود نمونه‌های تهیه شده از HTPB صنعتی (نمونه‌های ۱ و ۲)، به دلیل چگالی شبکه کمتر، در مقایسه با نمونه‌های تهیه شده از PFHTPB (نمونه‌های ۳، ۴) که دارای چگالی شبکه بیشتری هستند، دارای افت مدول ذخیره در دمای کمتر و با سرعت بیشتر هستند. کاهش سرعت افت مدول ذخیره نمونه‌های ۳، ۴، در ناحیه T_g را می‌توان به پلی‌دیسپرسیته بالای نمونه و فاصله بین نقاط اتصال عرضی نسبت داد. ولی شروع افت مدول در دمای پایین‌تر برای نمونه‌های تهیه شده از HTPB صنعتی، نشان دهنده دمای T_g کمتر است که ناشی از کمتر بودن چگالی شبکه در این نمونه‌ها است. وابستگی مقدار مدول ذخیره در دمای 40°C - (شروع ناحیه الاستیک) با متغیرهای R و ρ را می‌توان به صورت رابطه (۴) نمایش داد در این رابطه با توجه به ضریب مثبت و بزرگ‌تر عبارت ρ می‌توان به تأثیر جدی‌تر این متغیر بر مدول ذخیره پی برد. همچنین ضریب بزرگ عبارت $\rho * R$ نیز نمایانگر تأثیر متقابل جدی این دو متغیر و در نتیجه افزایش تأثیر هر کدام در مقادیر بالاتر دیگری است.

$$S.M.@ -40^{\circ}\text{C} (\text{psi}) = 2,431,643 + 1,295,419 * R + 4,252491 * \rho + 10,052,315 * R * \rho \quad (4)$$

شایان ذکر است، با توجه به اینکه در مقادیر R بالاتر از نسبت استئوکومتریکی، ایزوسیانات اضافی در واکنش با گروه‌های یورتانی و با



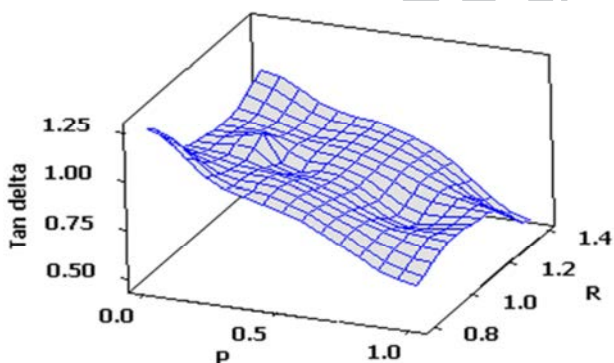
شکل ۱۰- تغییرات فاکتور اتلاف در ناحیه شیشه‌ای و T_g و الاستیک، برای نمونه‌های PU تهیه شده با R و ρ متفاوت.

T_g به مقدار ماکزیمم خود می‌رسد. عموماً از این نقطه برای تعیین T_g استفاده می‌شود هر چند دمای به دست آمده از آزمون DMTA بزرگ‌تر از مقدار به دست آمده از آزمون DSC است.

چگونگی تغییرات فاکتور اتلاف برای نمونه‌های PU تهیه شده با R و ρ مختلف در جدول (۲) و شکل (۱۱) و رابطه (۶) ارائه شده است.

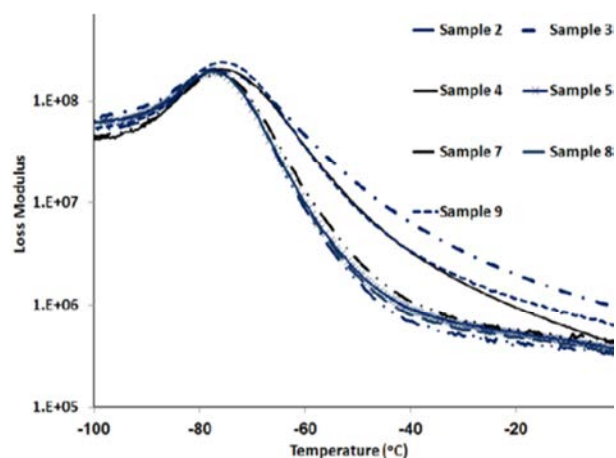
$$\text{Tan delta} = 1.228 - 0.2014 * R - 0.6012 * \rho + 0.0406 * R * \rho \quad (6)$$

نقش کاهشی و همچنین تأثیر حدوداً سه برابری ρ (در مقایسه با R) بر روی فاکتور اتلاف، به وضوح در این رابطه مشاهده می‌شود. همچنین با حضور و افزایش PFHTPB در نمونه‌های PU تأثیرهای عمده‌ای به شرح زیر بر رفتار فاکتور اتلاف نمونه‌ها مشاهده می‌شود.



شکل ۱۱- تغییرات مقدار فاکتور اتلاف در T_g با تغییر R و ρ .

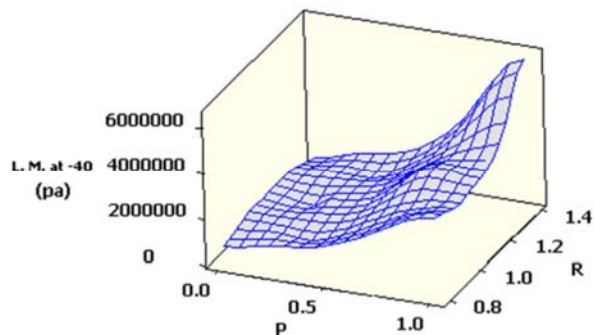
✓ نقطه ماکزیمم پیک به سمت دماهای بالاتر جابجا می‌شود که به دلیل افزایش دمای T_g نمونه‌ها در اثر افزایش چگالی شبکه آن‌ها است.
 ✓ به طور کلی با افزایش درصد مولی PFHTPB در نمونه‌ها مقدار بیشینه فاکتور اتلاف در T_g کاهش می‌یابد. در این مورد می‌توان گفت که افزایش درصد مولی PFHTPB، به دلیل افزایش چگالی شبکه در نمونه، موجب افزایش ماهیت الاستیک نمونه و در نتیجه کاهش فاکتور



شکل ۸- تغییرات مدول اتلاف در ناحیه شیشه‌ای و T_g ، برای نمونه‌های PU تهیه شده با R و ρ متفاوت.

$$L.M. @ -40^\circ\text{C (psi)} = 204,748 - 221,629 * R + 2,832,884 * \rho + 3,066,205 * R * \rho \quad (5)$$

بررسی کمی تغییرات مدول اتلاف در ناحیه الاستیک و به طور اخص در دمای -40°C (ناحیه پایانی افت T_g و شروع ناحیه صاف الاستومری) در شکل (۹) نمایش داده شده است.



شکل ۹- تغییرات مدول اتلاف در دمای -40°C (ناحیه الاستیک) با تغییر R و ρ

به وضوح ملاحظه می‌شود با افزایش R و ρ مدول اتلاف در این ناحیه افزایش می‌یابد ولی شدت تغییرات در مورد افزایش ρ به مراتب بیشتر از R است. رفتار مشاهده شده نیز به شدت موید این موضوع است که در تغییرات مدول اتلاف، اثر افزایش پلی‌دیسپرسیته نمونه‌ها بر اثر افزایش چگالی شبکه با استفاده از PFHTPB، غلبه یافته است.

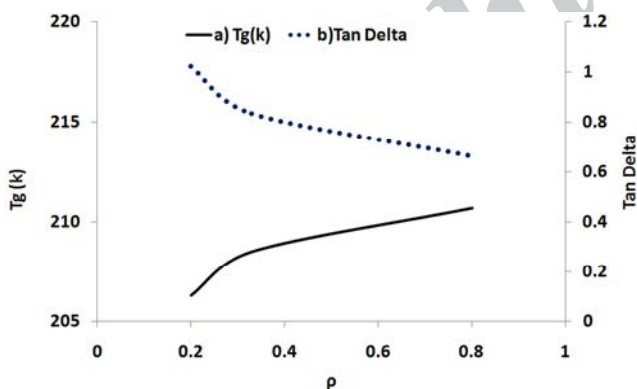
۳-۵- بررسی اثر تغییرات R و ρ بر فاکتور اتلاف

همان طور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است فاکتور اتلاف نیز در

T_g افزایش می‌یابد. به طور مثال با استفاده از PFHTPB به جای HTPB صنعتی، T_g نمونه‌های تهیه شده R برابر با ۰/۸ و ۱/۳ به ترتیب $^{\circ}C$ ۶ و ۶/۴ افزایش می‌یابد. در حالی که افزایش مقدار R از ۰/۸ به ۱/۴ در هر یک از نمونه‌های تهیه شده از HTPB و PFHTPB دمای انتقال شیشه‌ای به ترتیب $^{\circ}C$ ۱/۴ و ۱/۶ افزایش یافته است. به عبارت دیگر با افزایش نسبت مولی NCO/OH و همچنین درصد مولی PFHTPB در نمونه‌ای الاستومری دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد ولی این افزایش نسبت به درصد مولی PFHTPB حساس‌تر است. به عبارت دیگر با تغییر غلظت PFHTPB، تغییرات شدیدتری در T_g در مقایسه با تغییر [NCO]/[OH] برای نمونه‌ها مشاهده می‌شود (شکل‌های ۱۳ و ۱۴). بررسی وابستگی T_g با متغیرهای R و ρ که در رابطه (۴) ارائه شده است نیز نشان دهنده تأثیر جدی‌تر ρ در کاهش افزایش T_g است.

$$T_g(^{\circ}C) = 204.31 + 1.83 * R - 7.43 * \rho - 3.27 * R * \rho \quad (۴)$$

نکته دیگر اینکه نمونه‌های تهیه شده در نسبت بالاتر R، افزایش T_g کمتری را نشان می‌دهند. این موضوع می‌تواند به دلیل عدم واکنش ایزوسیانات اضافی در این نمونه‌ها باشد. این موضوع در ضریب مثبت R و ضریب منفی عبارت $R * \rho$ در رابطه (۴) نمود یافته است. بایستی توجه داشت، هر چند ایزوسیانات اضافی در واکنش با هیدروژن گروه یورتانی، با تشکیل گروه‌های آلفانات می‌تواند موجب افزایش چگالی شبکه شود ولی در نسبت‌های بالای ایزوسیانات این جزء می‌تواند به صورت واکنش نداده در سیستم باقی بماند. لذا تأثیر این فاکتور بر خواص مکانیکی و T_g دارای یک نقطه بیشینه است.



شکل ۱۳- تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای و استهلاک انرژی نمونه‌های الاستومر PU، تهیه شده در $R=1/1$ و مقادیر مختلف ρ .

بررسی تأثیر عوامل شبکه‌ای کننده بر دمای انتقال شیشه‌ای الاستومر PU تهیه شده HTPB قبلاً نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۲۶ و ۳۰]. نکته جالب توجه اینکه اصلاح ساختاری رزین HTPB به منظور افزایش درجه عاملیت که توسط تیم بوتوین گزارش شده، علی‌رغم بهبود خواص مکانیکی الاستومر PU تهیه شده از این رزین موجب افزایش

اتلاف آن می‌شود. لذا مقدار ماکزیمم پیک $\tan\sigma$ در آن‌ها پایین‌تر است. بر این اساس کمترین مقدار فاکتور اتلاف در نقطه T_g برای نمونه ۳-PU با R و ρ به ترتیب برابر با ۱/۴ و ۱ به دست آمده است.

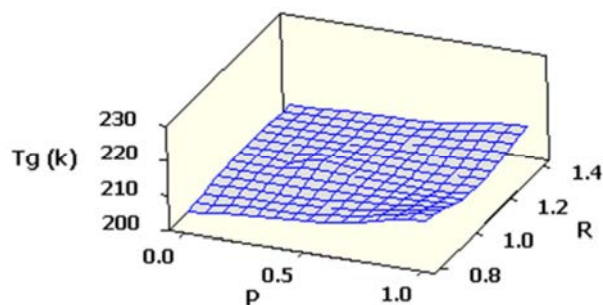
✓ نمونه‌های حاوی PFHTPB دارای پیک فاکتور اتلاف پهن‌تری هستند. این پهن‌تر شدن را می‌توان به افزایش توزیع وزن مولکولی این نمونه‌ها (به دلیل حضور PFHTPB با توزیع وزن مولکولی چند قله‌ای)، در کنار افزایش پلی‌دیسپرسیته نقاط شبکه‌ای شده نسبت داد.

✓ نکته بسیار مهم در مورد تغییرات فاکتور اتلاف، میزان بالاتر این فاکتور برای نمونه‌های تهیه شده از PFHTPB در دمای بالای ناحیه T_g (ناحیه الاستیک) است که معیاری مناسب برای ارزیابی عملکرد الاستومر PU در مقابل تنش‌های ضربه‌ای وارده به آن است. این پدیده را می‌توان به افزایش پلی‌دیسپرسیته نمونه نسبت داد.

به طوری که ملاحظه شد تغییرات مدول اتلاف و فاکتور اتلاف در ناحیه T_g و الاستیک موید افزایش موثر چگالی شبکه در نمونه‌های تهیه شده از PFHTPB است. این موضوع تأییدی دیگر بر ساختار چند شاخه و چند عاملی پیشنهاد شده برای PFHTPB است که در قسمت قبل به آن پرداخته شد. همچنین نتایج نشان دهنده افزایش پلی‌دیسپرسیته در نمونه‌های حاوی PFHTPB است. این موضوع نیز با توجه به توزیع چند قله‌ای رزین PFHTPB قابل پیش‌بینی بود.

۳-۶- تغییرات دمای T_g با تغییر R و ρ در نمونه‌های الاستومر PU

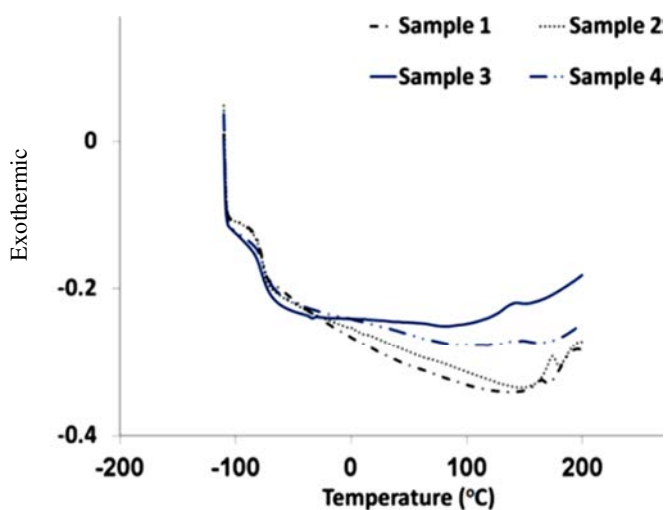
در جدول (۳) و شکل (۱۲) چگونگی تغییرات دمای T_g (دمای T_g بر اساس نقطه ماکزیمم $\tan\delta$ محاسبه شده است) در مقادیر مختلف ρ و R ارائه شده است. وجود یک نقطه T_g برای هر نمونه نشان دهنده عدم وجود جدایی فاز بین نواحی سخت و نرم در نمونه الاستومر PU است. همچنین عدم مشاهده پیک گرماگیر در نمودار DSC نمونه‌ها (شکل ۱۵) نشان دهنده عدم وجود نواحی کریستالی در نمونه‌ها است. بایستی توجه داشت که شبکه‌ای شدن الاستومر می‌تواند مانع هر دو پدیده جدایی فاز و تشکیل نواحی کریستالی شود.



شکل ۱۲- تغییرات T_g الاستومر PU با تغییر R و ρ .

همان‌طور که مشاهده می‌شود با استفاده از PFHTPB، به دلیل افزایش چگالی شبکه نمونه و افزایش مقاومت در برابر حرکت زنجیرها، دمای

- همان طور که انتظار می‌رفت T_g به دست آمده در آزمون DSC پایین‌تر از دمای T_g به دست آمده از آزمون DMTA است این اختلاف برای نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق در حدود 10°C - ۸ است. - عدم مشاهده پیک گرما گیر در نمونه‌ها، نشان دهنده عدم تشکیل نواحی بلوری در ساختار الاستومر PU است. این موضوع تأییدی است بر اینکه تغییرات مشاهده شده در رفتار دینامیکی - مکانیکی نمونه‌ها، ناشی از تغییر چگالی شبکه نمونه‌ها است.

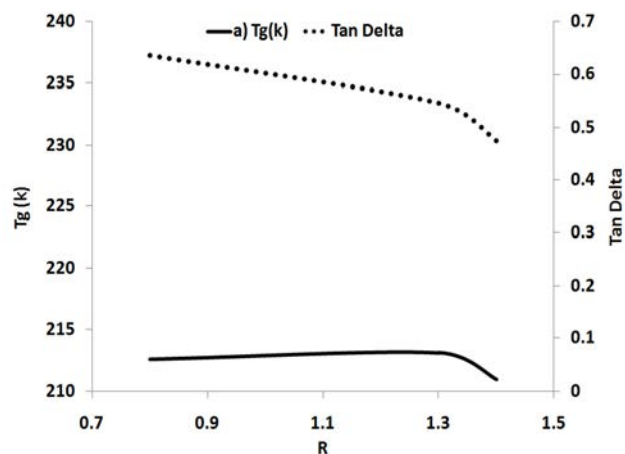


شکل ۱۵- دمانگار نمونه‌های الاستومر PU تهیه شده از رزین PFHTPB و رزین HTPB صنعتی در دو نسبت $R=0.8$ و $R=1.3$.

۴- نتیجه‌گیری

در این پروژه برای اولین بار امکان سنتز HTPB چند شاخه و با درجه عاملیت بالا مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شد که با استفاده از مزیت‌های سیستم‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده با واسطه نایتروکساید، می‌توان به این مهم دست یافت. در این راستا برای اولین بار پلیمریزاسیون رادیکالی زنده ۳،۱- بوتادی‌ان در حضور TEPA به عنوان عامل کنترل‌کننده و آغازگر هیدروژن پراکساید انجام شده و خصوصیات اصلی محصول واکنش شناسایی شد. همچنین نشان داده شد که با توجه به درجه عاملیت بالای رزین PFHTPB الاستومر پلی یورتان تهیه شده از این رزین دارای رفتار دینامیکی - مکانیکی کاملاً متفاوتی است. به طوری که استفاده از رزین PFHTPB موجب افزایش چگالی شبکه، افزایش پلی دیسپرسیته در شبکه، افزایش دامنه دمایی ناحیه T_g ، و کاهش فاکتور اتلاف و افزایش ناچیز T_g در نمونه الاستومر تهیه شده از آن می‌شود.

جدی دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها می‌شود. به طوری که بسته به نوع رزین استفاده شده و میزان افزایش درجه عاملیت دمای انتقال شیشه‌ای بین 4°C الی 20°C درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. در حالی که در صورت استفاده از رزین PFHTPB (روش ارائه شده در این تحقیق)، دمای انتقال شیشه‌ای حد اکثر 8°C افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه دمای T_g پایین، از خصوصیات بسیار مهم و حایز اهمیت رزین HTPB است، عدم افزایش جدی دمای انتقال شیشه‌ای الاستومر PU تهیه شده از رزین PFHTPB به لحاظ کاربردی نقطه قوت بسیار جدی برای این رزین محسوب می‌شود.



شکل ۱۴- تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای و استهلاک انرژی نمونه‌های الاستومر PU، تهیه شده در $\rho=0.733$ و مقادیر مختلف R.

۳-۷- بررسی رفتار حرارتی الاستومر PU تهیه شده از رزین PFHTPB و رزین HTPB صنعتی

از آنجا که تغییر رفتار مواد ویسکوالاستیک با تغییر چگالی شبکه و تشکیل و افزایش ساختار بلوری در این دسته از مواد مشابه هم است، لذا به منظور تکمیل نتایج به دست آمده در آزمون DMTA و همچنین بررسی حضور و یا عدم حضور نواحی بلوری در الاستومر تهیه شده از رزین PFHTPB و رزین HTPB صنعتی، با استفاده از آزمون گرما سنجی پویشی تفاضلی^۱ (DSC)، انتقالات حرارتی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. از بررسی دقیق نتایج آزمون DSC (شکل ۱۵) نتایج زیر را می‌توان برداشت نمود.

- دمای انتقال شیشه‌ای برای تمامی نمونه‌های الاستومر تهیه شده از رزین PFHTPB و رزین HTPB صنعتی، در حدود 75°C - الی 77°C قرار دارد که بیانگر تغییرات بسیار اندک در دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها علی‌رغم افزایش چگالی شبکه و بهبود قابل توجه خواص مکانیکی نمونه‌ها است.

مراجع

- [17] Kothandaraman, H.; Venkatarao, K.; Thanoo, B. C. "Preparation, Properties, and Crosslinking Studies on Polyurethane Elastomers"; Polym. J. 1989, 21, 829-839.
- [18] Kothandaraman, H.; Venkatarao, K.; Thanoo, B. C. "Crosslinking Studies of Polyether-Ester Based Polyurethane Systems"; J. Appl. Polym. Sci. 1990, 39, 943-954.
- [19] Consaga, J. P.; French, D. M. "Properties of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Urethane Systems"; J. Appl. Polym. Sci. 1971, 15, 2941-2956.
- [20] Kontou, E.; Spathis, G.; Niaounakis, M.; Kefalas, V. "Physical and Chemical Cross-Linking Effects in Polyurethane Elastomers"; Colloid Polym. Sci. 1990, 268, 636-644.
- [21] Paulmer, R. D. A.; Shah, C. S.; Patni, M. J.; Pandya, M. V. "Effect of Crosslinking Agents on the Structure and Properties of Polyurethane Millable Elastomer Composites"; J. Appl. Polym. Sci. 1991, 43, 1953-1959.
- [22] Jung, H. C.; Kang, S. J.; Kim, W. N.; Lee, Y. B.; Choe, K. H.; Hong, S. H.; Kim, S. B. "Properties Of Crosslinked Polyurethanes Synthesized From 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate and Polyester Polyol"; J. Appl. Polym. Sci. 2000, 78, 624-630.
- [23] Desai, S.; Thakore, I. M.; Sarawade, B. D.; Devi, S. "Effect of Polyols and Diisocyanates on Thermo-Mechanical and Morphological Properties of Polyurethanes"; Eur. Polym. J. 2000, 36, 711-720.
- [24] Spirkova, M.; Matejka, L.; Hlavata, D.; Meissner, B.; Pytela, J. "Polybutadiene-Based Polyurethanes with Controlled Properties: Preparation and Characterization"; J Appl. Polym. Sci. 2000, 77, 381-389.
- [25] Tarakranjan, G.; Basudam, A. "Chain-Extended, Hydroxy Terminated Polybutadiene Based Polyurethane Ureas: Synthesis, Reaction Kinetics, and Properties"; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2001, 39, 2978-2992.
- [26] Boutevin, G.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Joubert, J. "Synthesis and Use of Hydroxyl Telechelic Polybutadienes Grafted by 2-Mercaptoethanol for Polyurethane Resins"; J. Appl. Polym. Sci. 2000, 75, 1655-1666.
- [27] Rezaei Haghghat, H.; Barikani, M.; Morshedian, J. "Nitroxide-Mediated Polymerization of 1,3-Butadiene in the Presence of Diphenylamine with Hydrogen Peroxide as Initiator"; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2011, 49, 2560-2565.
- [28] Rezaei Haghghat, H.; Barikani, M.; Morshedian, J. "A Modified Polyurethane Elastomer Using Polyfunctional HTPB Synthesized by In-Situ Nitroxide Mediated Polymerization of 1,3-Butadiene"; J. Polym. Eng. 2012, 32, 425-434.
- [۲۹] رضایی حقیقت، حسن؛ باریکانی، مهدی و مرشدیان، جلیل "تهیه الاستومر پلی یورتانی با استفاده از HTPB سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رادیکالی زنده با واسطه نایتروکساید (۱) سنتز و شناسایی پلیال با درجه عاملیت بالا و بررسی خواص مکانیکی" مجله علمی - پژوهشی مواد پراثرژی، سال هشتم، شماره ۲، پیاپی ۱۹، صفحه ۳، ۱۳۹۲.
- [30] Bor-sen, C.; Paul, E. S. "Effects of Crosslinking on Thermal and Mechanical Properties of Polyurethanes"; J. Appl. Polym. Sci. 2002, 83, 212-223.
- [1] Mihail, I. "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes"; Rapra Technology, United Kingdom, 2005.
- [2] Abadie, M. J. M.; Sabiti, L. "Étude des Propriétés de Polycondensats a Base de Polybutadiènes Hydroxy Télchéliques (PBHT)"; Eur. Polym. J. 1967, 23, 223-228.
- [3] Brunette, C. M.; Hsu, S. L.; Roman, M.; MacKnight, W. J. "Thermal and Mechanical Properties of Linear Segmented Polyurethanes with Butadiene Soft Segments"; Polym. Eng. Sci. 1981, 21, 668-674.
- [4] Bengtson, B.; Feger, C.; Macknight, M. J. "Thermal and Mechanical Properties of Solution Polymerized Segmented Polyurethanes with Butadiene Soft Segments"; Polymer 1985, 26, 895-900.
- [5] Schneider, N. S.; Brunette, C. M.; Macknight, W. J. "Structure and Properties of Polybutadiene Polyurethanes"; Adv. Urethane Sci. Technol. 1981, 8, 49-74.
- [6] Brunette, C. M.; Macknight, W. J. "Thermal Transition and Relaxation Behavior of Polybutadiene Polyurethanes Based on 2,6-Toluene Diisocyanate"; Rubber Chemistry and Technology 1982, 55, 1413-1425.
- [7] Schneider, N. N.; Matton, R. W. "Thermal Transition Behavior of Polybutadiene Containing Polyurethanes"; Polym. Eng. Sci. 1979, 19, 1122-28.
- [8] Xu, M. C. Y.; Macknight, W. J.; Ychem, C. H.; Thomas, E. L. "Structure and Morphology of Segmented Polyurethanes: 4. Domain Structures of Different Scales and the Composition Heterogeneity of the Polymers"; Polymer 1987, 28, 2183-89.
- [9] Siegmann, A.; Cohen, D. "Polyurethane Elastomers Containing Polybutadiene and Aliphatic Diols: Structure-Property Relationships"; Polym. Eng. Sci. 1987, 27, 1187-94.
- [10] Steven, C. L.; Goodman, L.; Albrecht, R. M.; Cooper, S. L. "Morphology of Segmented Polybutadiene-Polyurethane Elastomers"; Macromolecules 1988, 21, 2367-75.
- [11] Ono, K.; Shimada, A.; Nishimura, T. "Effects of Number-Average Molecular Weight of Liquid Hydroxyl-Terminated Polybutadiene on Physical Properties of the Elastomer"; J. Appl. Polym. Sci. 1977, 21, 3223-35.
- [12] Vilar, W.; Akcelrud, L. "Effect of HTPB Structure on Prepolymer Characteristics and on Mechanical-Properties of Polybutadiene-Based Polyurethanes"; Polymer Bulletin 1995, 35, 635-639.
- [13] Smith, T. L.; Magnusson, A. B. "Diisocyanate-Linked Polymers.II. Mechanical and Swelling Properties of Some Polyurethane Elastomers"; J. Polym. Sci. 1960, 42, 391-416.
- [14] Smith, T. L.; Magnusson, A. B. "Diisocyanate-Linked Polymers.III. Relationships Between the Composition and Ultimate Tensile Properties of Some Polyurethane Elastomers"; J. Appl. Polym. Sci. 1961, 5, 218-232.
- [15] Haska, S. B.; Bayramli, E.; Pekel, F.; Ozkar, S. "Mechanical Properties of HTPB-IPDI-Based Elastomers"; J. Appl. Polym. Sci. 1997, 64, 2347-2354.
- [16] Petrovic, Z. S.; Ilavsky, M.; Dusek, K.; Vidakovic, M.; Javni, I.; Banjanin, B. "The Effect of Crosslinking on Properties of Polyurethane Elastomers"; J. Appl. Polym. Sci. 1991, 42, 391-398.