

## بررسی اثر آنتی‌اکسیدان بر فرایند کهولت اکسایشی رزین پلی‌بوتادی‌ان با گروه هیدروکسیل انتهایی

منصور شهیدزاده<sup>۱\*</sup>، فریده سالاری منش<sup>۲</sup>، مهوش زمانی<sup>۳</sup>

۱- استادیار، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، ۳- کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۳/۵، تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۲۳)

### چکیده

پلی‌بوتادی‌ان با گروه انتهایی هیدروکسیل که به عنوان رزین HTPB شناخته می‌شود، یک نوع پلی‌ال هیدروکربنی مایع است که عمدتاً در تهیه پیشرانه های کامپوزیتی استفاده می‌شود. به علت ماهیت غیراشباع پلیمر HTPB، این رزین پتانسیل کهولت اکسایشی بالایی دارد. در این مقاله روند تغییرات خواص شیمیایی، جرم مولکولی، وزن اکی‌والان و گرانیروی رزین تحت شرایط اکسایش حرارتی در حضور و عدم حضور آنتی‌اکسیدان فنلی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌های رزین HTPB در طی ۱۰۰ روز و تحت شرایط اکسایشی  $60^{\circ}\text{C}$  و فشار ۱ اتمسفر قرار داده شد و روند تغییر مقدار عدد پراکسید، عدد هیدروکسیل، عدد اپوکسی، گرانیروی و جرم مولکولی دو نمونه مطالعه شد. نتایج نشان می‌دهد که جفت شدن رادیکالی زنجیرها و افزایش جرم مولکولی پلیمر و عاملیت هیدروکسیل HTPB، مهم‌ترین رخداد در طی اکسایش حرارتی رزین است.

واژه‌های کلیدی: HTPB، پیشرانه کامپوزیتی، پلی‌بوتادی‌ان‌های بر پایه HTPB، اکسایش حرارتی، آنتی‌اکسیدان.

## Effect of Antioxidant on the Oxidative Aging Process of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) Resin

M. Sahahidzadeh\*, F. Salari Manesh, M. Zamani

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 5/26/2015, Accepted: 9/14/2015)

### Abstract

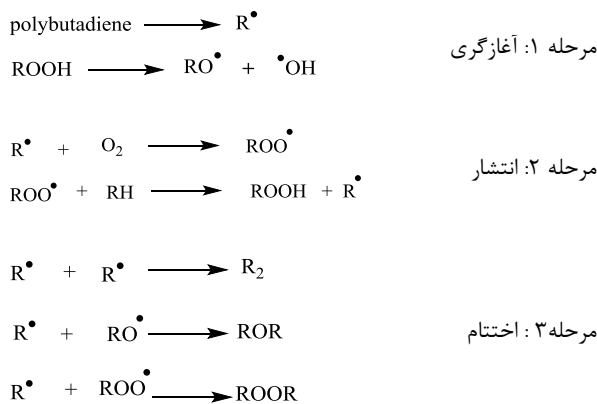
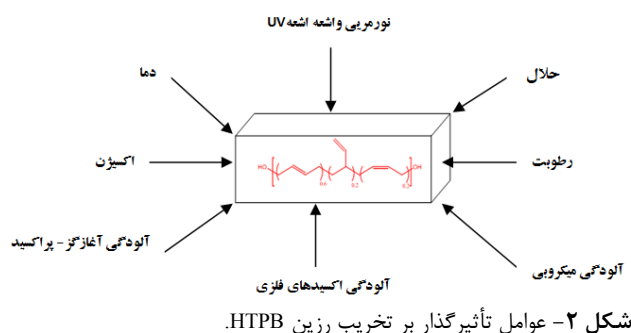
Hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB resin) is a liquid hydrocarbon polyol that is commonly used in the preparation of solid composite propellants. Because of unsaturated nature of HTPB polymer, it has high potential for oxidative aging. In this paper, the change in the properties of two types of HTPB resin under thermal oxidative aging in the presence and absence of phenolic antioxidant have been investigated. For this purpose, two samples of resin have been stored at  $60^{\circ}\text{C}$  during four month under atmospheric pressure and the changes of the peroxide value, hydroxyl value, epoxy number, viscosity and molecular weight have been investigated. The results show that crosslinking of radical chains, increase of the molecular weight and hydroxyl functionality of HTPB are the most important oxidative events that occurred during oxidative aging.

**Keywords:** HTPB, Propellant Composite, Polyurethane-Based HTPB, Thermal Oxidation, Antioxidant.

\* Corresponding Author E-mail: mshahidzadeh@yahoo.com

## ۱- مقدمه

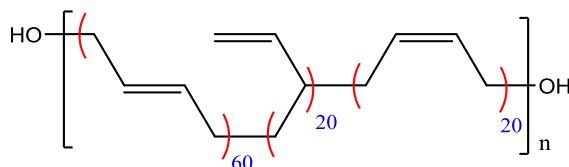
هیدروپراکسید پایه‌گذاری شده‌اند. پراکسیدهای موجود در محیط به عنوان آغازگر با جذب هیدروژن از پیوندهای C-H آلیلی، مولکول هیدروپراکسید را تشکیل می‌دهند و سپس با گذشت زمان، اکسایش حرارتی رزین انجام می‌گیرد [۱۱-۱۳]. شکل (۳) فرایند تخریب حرارتی رزین را در طی سه مرحله آغازگری، انتشار و اختتام نشان می‌دهد. در مرحله آغازگری پیوندهای هیدروپراکسید یا پراکسید در طی یک واکنش دو مولکولی به رادیکال‌های آزاد الکوآکسید تبدیل می‌شوند و سپس رادیکال‌های الکوآکسید با جذب اتم هیدروژن از متیلن آلیلی و همچنین افزایش به پیوند دوگانه کربن-کربن مرحله انتشار را ادامه می‌دهند. در انتها، با ادغام رادیکال‌های الکیل، الکیل، الکیل+ الکوآکسید و الکیل+ پراکسید و همچنین تسهیم نامتناسب رادیکال‌های در حال رشد که منتهی به تشکیل ترکیبات کربونیل غیراشباع و یا اسیدی می‌شوند، فرایند خود اکسایشی به پایان می‌رسد.



شکل ۳- مراحل مختلف آغازگری، انتشار و اختتام تخریب حرارتی پلی بوتادی آن.

پراکسید، محصول مرحله آغازگری اکسایش حرارتی HTPB است و به‌طور کلی هر قدر که درجه غیراشباعی و میزان ریز ساختار وینیل در نمونه‌های رزین HTPB بیشتر باشد، آمادگی بیشتری برای فرایند خود اکسایشی رزین وجود دارد. ایجاد پراکسید در مراحل اولیه بسیار کند است و زمان این مرحله بر حسب نوع نمونه HTPB، شرایط نگهداری آن، درجه حرارت، فشار اکسیژن یا اتمسفر مخازن نگهداری و سایر عوامل ممکن است از چند هفته تا چند ماه متغیر باشد. افزایش

پلی‌بوتادی‌ان با گروه انتهایی هیدروکسیل که به عنوان رزین HTPB شناخته می‌شود، یک نوع پلی‌ال هیدروکربنی مایع است که در دو انتهای خود دارای گروه عاملی هیدروکسیل است. رزین HTPB مایعی نیمه شفاف با رنگی مشابه کاغذ مومی است که دارای وزن مولکولی متوسط  $(\overline{M}_n)$  در محدوده  $10000 - 15000 \text{ g/mol}$  است. این رزین با خواصی مانند دمای انتقال شیشه‌ای پایین ( $-75^\circ\text{C}$ )، پایداری هیدرولیتیکی، نفوذپذیری رطوبتی پایین، مقاومت در برابر اسیدهای آبی و بازها، ظرفیت بارگیری ذرات جامد بالا و آب‌گریزی عالی، به عنوان پایه‌ی بایندر در پیشرانه جامد کامپوزیتی استفاده می‌شود و خواص مکانیکی و حرارتی مطلوب برای پیشرانه را فراهم می‌کند [۵-۱]. رزین HTPB، از طریق فرایند پلیمریزاسیون افزایشی رادیکالی و یا آنیونی بوتادی‌ان تولید می‌شود. در طول پلیمریزاسیون، مونومر فعال بوتادی‌ان می‌تواند از طریق افزایش ۱،۲ و ۱،۴ به زنجیر پلیمری در حال انتشار افزوده شود و سه ریز ساختار مختلف سیس، ترانس و وینیل را در زنجیر پلیمری ایجاد کند. افزایش ۱،۴ منجر به تشکیل شکل‌های ایزومری سیس و ترانس می‌شود و افزایش ۱،۲، فرم ایزومری وینیل را ایجاد می‌کند [۶]. شکل (۱)، ساختار شیمیایی یک نوع رزین HTPB با ریز ساختار شامل: ۲۰٪ سیس، ۶۰٪ ترانس و ۲۰٪ وینیل را نمایش می‌دهد که از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی سنتز می‌شود [۷].



شکل ۱- ساختار شیمیایی رزین HTPB با ریز ساختار ترانس: سیس: وینیل (۶۰:۲۰:۲۰).

رزین HTPB به علت واحدهای تکراری غیراشباع خود نسبت به رزین‌های اشباع از پتانسیل بیشتری برای تخریب برخوردار است. همان‌طور که شکل (۲) نشان می‌دهد خواص رزین HTPB تحت تأثیر عواملی مانند نور، دما، اکسیژن، ناخالصی پراکسید و اکسیدهای فلزی، آلودگی میکروبی و رطوبت تغییر می‌کند (شکل ۲) [۸]. از بین عوامل فوق تأثیر نور، اکسیژن و حرارت بر تخریب حرارتی رزین HTPB مهم‌تر از سایر عوامل است لذا بررسی روند تغییر خواص پلیمر پس از سنتز و تحت شرایط کهولت اکسایشی از اهمیت زیادی برخوردار است.

در طی فرایند کهولت اکسایشی حرارتی، به دلیل انرژی تفکیک نسبتاً پایین پیوندهای C-H متیلن‌های آلیلی ( $E_a=350 \text{ kJ/mol}$ ) نسبت به پیوندهای C-H هیدروکربن‌های اشباع ( $E_a=380 \text{ kJ/mol}$ )، رزین HTPB نسبت به سایر رزین‌های اشباع پایداری کمتر و پتانسیل اکسیداسیون بالاتری دارد [۹-۱۰]. بیشتر مدل‌های سینتیکی برای تخریب رزین HTPB بر اساس جذب اتم هیدروژن آلیلی و تبدیل آن به

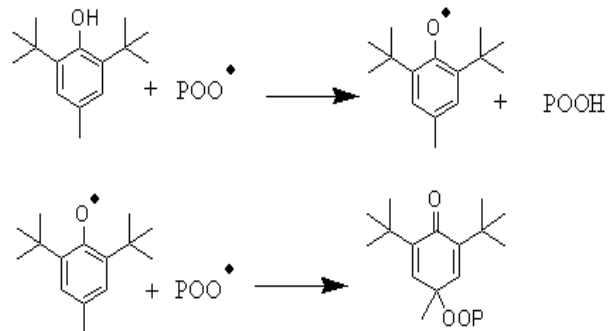
و گرانیوی پلیمر در طی اکسایش حرارتی رزین HTPB انجام نشده است. در این تحقیق، با تلفیق نتایج مربوط به عدد هیدروکسیل، جرم مولکولی و گرانیوی، همبستگی بین تغییرات شیمیایی و جرم مولکولی در حضور و عدم حضور آنتی‌اکسیدان بررسی می‌شود. تغییرات خواص شیمیایی رزین HTPB توسط آزمون‌هایی نظیر تعیین عدد هیدروکسیل، مقدار پراکسید و عدد اپوکسی و تغییر در جرم مولکولی پلیمر که می‌تواند ناشی از گسستگی پیوند و یا تشکیل اتصالات عرضی در رزین HTPB باشد، توسط آزمون‌های گرانیوی و جرم مولکولی بررسی می‌شوند.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد

در این پروژه، تتراهیدروفوران، اتیل‌استات، استیک‌انیدرید، پاراتولون-سولفونیک‌اسید، پیریدین، پتاسیم‌هیدروکسید، اتانول، پتاسیم‌هیدروژن-فتالات، فنل‌فالتین، پتاسیم‌یدید، اسیدسولفوریک، سدیم‌تیوسولفات، کلروفرم، اتانول، سدیم‌هیدروکسید ساخت شرکت Merck و دو نمونه HTPB که مشخصات آن‌ها در جدول (۱) گزارش شده است، از منابع داخل کشور تهیه شدند. رزین‌های HTPB از دو بیج متفاوت هستند لذا مقادیر مربوط به وزن مولکولی و وزن اکی‌والان آن‌ها کمی متفاوت از یکدیگر است. از آنجاکه هدف از این تحقیق، بررسی روند تغییرات خواص رزین‌ها بوده است لذا این تفاوت مشکلی را در مطالعه اثر آنتی‌اکسیدان بر خواص پلیمر ایجاد نمی‌کند.

آنتی‌اکسیدان به رزین موجب خاتمه یافتن واکنش خود اکسایشی می‌شود و سرعت تخریب رزین HTPB را کاهش می‌دهد [۱۴]. متداول‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های مورد استفاده در رزین HTPB آنتی‌اکسیدان‌های فنلی هستند. شکل (۴) مکانیسم عملکرد آنتی‌اکسیدان‌های فنلی را در جلوگیری از فرایند خود اکسایشی نشان می‌دهد. بر طبق این مکانیسم با حذف رادیکال‌های پراکسید پلیمری، سرعت واکنش خود اکسایشی رزین کاهش می‌یابد.



شکل ۴- مکانیسم عملکرد آنتی‌اکسیدان‌های فنلی با گروه حجیم در موقعیت ۲ و ۶.

اگرچه تاکنون در ارتباط با نقش آنتی‌اکسیدان‌های فنلی در پایداری اکسایشی رزین HTPB، پلی‌یورتان‌ها و پیشران‌های بر پایه HTPB مطالعات زیادی انجام شده است [۱۴-۱۵] ولی تاکنون مطالعه‌ای درباره همبستگی بین تغییرات خواص شیمیایی، جرم مولکولی، وزن اکی‌والان

جدول ۱ - مشخصات نمونه‌های HTPB استفاده شده.

کد نمونه	مقدار آنتی‌اکسیدان AO <sub>2246</sub> (%)	عدد هیدروکسیل (mg KOH/g)	وزن اکی‌والان* (g/eq)	M <sub>n</sub> ** (g/mol)	M <sub>w</sub> ** (g/mol)	شاخص پراکندگی جرم مولکولی (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
HTPB ۱	۰	۳۲/۳۷	۱۶۸۰	۲۱۹۷	۴۷۲۶	۲/۱۵
HTPB ۲	۱/۵	۳۲/۵۳	۱۷۲۴	۲۳۰۰	۵۱۲۵	۲/۲۲

\*وزن اکی‌والان به روش استیلاسیون محاسبه شده است. \*\*جرم مولکولی Mn و Mw با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) اندازه‌گیری شده است.

هر نمونه رزین به یک ظرف یک لیتری درب دار منتقل شد و ظرف‌های حاوی رزین HTPB به مدت ۱۰۰ روز در آون با دمای ثابت C ۶۰ و فشار ۱ اتمسفر تحت کفولت اکسایشی قرار گرفتند. خواص پلیمر در طی بازه زمانی ۴۰، ۷۰، ۱۰۰ روز اندازه‌گیری شد.

۲-۳-۱- اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل به روش استیلاسیون: مقدار ۲ گرم از نمونه HTPB به یک بالن ارلن مایر ۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۵ میلی‌لیتر THF اضافه شد. سپس، ۵ میلی‌لیتر واکنشگر استیلاسیون (واکنشگر استیلاسیون از انحلال ۲۵/۰ گرم پاراتولون-سولفونیک‌اسید در ۲۰ میلی‌لیتر اتیل‌استات و ۳/۷۵ میلی‌لیتر استیک‌انیدرید تهیه می‌شود) به بالن حاوی نمونه اضافه شد و به مدت ۱/۵ ساعت رفلکس گردید. سپس ۵ میلی‌لیتر از نمونه داخل بالن به یک ارلن ۲۵ میلی‌لیتری منتقل

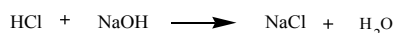
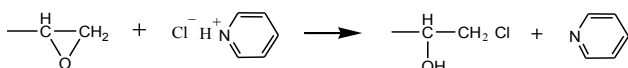
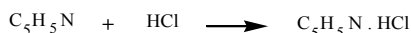
## ۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات

برای شناسایی مواد اولیه و پلیمرها از دستگاه طیف‌سنج FTIR (Bruker, Nicolet-800) و HNMR Bruker 100 MHz استفاده شد. برای اندازه‌گیری جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی از دستگاه GPC مجهز به ستون‌های 10µm PL gel mixed bed 2 × 2 و فاز متحرک THF با تندی جریان 1 ml/min استفاده شد و آنالیز تحت شرایط کالیبراسیون یونیورسال انجام گردید. اندازه‌گیری گرانیوی نمونه‌های رزین با استفاده از ویسکومتر بروکفیلد مدل RV ultra III انجام شد.

## ۲-۳- اکسایش حرارتی نمونه‌های HTPB

برای بررسی تغییر خواص نمونه‌های رزین HTPB، حدود ۵۰۰ گرم از

۲-۳-۳- اندازه‌گیری عدد اپوکسی: در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری، ۱ گرم نمونه HTPB و ۵ میلی‌لیتر محلول نمک پیریدینیوم هیدروکلراید ۰/۱N اضافه شد و محلول به مدت یک ساعت رفلکس گردید. سپس ۲۰ میلی‌لیتر اتانول و چند قطره شناساگر فنل فتالین به آن اضافه شد و محلول توسط سدیم هیدروکسید ۰/۱ N تا ایجاد رنگ صورتی پایدار تیترا شد. به همین ترتیب حجم موردنیاز از محلول سدیم هیدروکسید برای تیتراسیون محلول شاهد (فاقد نمونه) نیز اندازه‌گیری شد. شکل (۷)، واکنش‌های انجام شده برای اندازه‌گیری عدد اپوکسی<sup>۲</sup> و معادله (۳)، رابطه استفاده شده برای محاسبه عدد اپوکسی را نشان می‌دهد [۲۰-۲۱].



شکل ۷- واکنش‌های انجام شده در طی مراحل اندازه‌گیری عدد اپوکسی.

$$\text{عدد اپوکسی} = \frac{(V_2 - V_1) \times N}{m} \quad (۳)$$

در این رابطه:

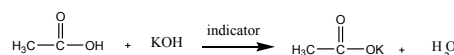
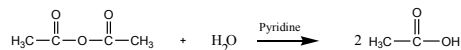
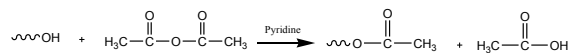
$V_1$  = حجم سدیم‌هیدروکسید مصرفی برای نمونه (ml)؛  $V_2$  = حجم سدیم‌هیدروکسید مصرفی برای شاهد (ml)؛  $N$  = نرمالیت پتاسیم-هیدروکسید (eq/ml) است.

۲-۳-۴- اندازه‌گیری گرانیروی: در این تحقیق برای اندازه‌گیری گرانیروی از ویسکومتر بروکفیلد مدل RV ultra III و پروب نمونه کوچک با ژاکت گرمایی (دمای ۶۰°C) و اسپیندل از نوع SC4-29 استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

فرایند اکسایش حرارتی رزین HTPB در حضور اکسیژن اتمسفری و یا پراکسید آغاز می‌شود. برای مطالعه روند تغییرات خواص رزین HTPB در طی کهولت اکسایشی حرارتی، ابتدا مقدار هیدروپراکسید اندازه‌گیری می‌شود و سپس روند تغییر گروه‌های شیمیایی تأثیرگذار که در طی کهولت اکسایشی HTPB تغییر می‌کنند مانند عدد هیدروکسیل، عدد اپوکسی و گروه کربونیل بررسی می‌شوند و در نهایت با تلفیق نتایج تغییرات شیمیایی با نتایج اندازه‌گیری های جرم مولکولی و گرانیروی، مهم‌ترین رخدادهای شیمیایی در طی اکسایش حرارتی مشخص می‌گردند. همان‌طور که شکل (۸) نشان می‌دهد تجزیه هیدرو پراکسید، یک زنجیر رادیکالی جدید الکوآکسید یا پراکسید را ایجاد می‌کند که نقطه آغاز تخریب اکسایشی رزین HTPB است که منتهی به تشکیل

شد و با محلول استاندارد ۰/۵ مولار پتاسیم هیدروکسید و در حضور شناساگر فنل فتالین تیترا شد. رنگ صورتی پایدار، نقطه پایان تیتراسیون است. به همین ترتیب حجم موردنیاز از محلول پتاسیم هیدروکسید برای تیتراسیون محلول شاهد (محلول حاوی ۱۰/۵ گرم معرف استیلاسیون و ۱۰۰ میلی‌لیتر پیریدین) نیز اندازه‌گیری گردید. شکل (۵)، مکانیسم واکنش استیلاسیون و معادله (۱)، رابطه اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل رزین HTPB را نشان می‌دهند [۱۶-۱۸].



شکل ۵- مکانیسم واکنش استیلاسیون پلی‌ال HTPB.

$$\text{عدد هیدروکسیل} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 56.1}{m} \quad (۱)$$

در این رابطه:

$V_1$  = حجم مصرفی پتاسیم‌هیدروکسید برای نمونه (ml)؛  $V_2$  = حجم مصرفی پتاسیم‌هیدروکسید برای شاهد (ml)؛  $N$  = نرمالیت پتاسیم-هیدروکسید (eq/ml) و  $M$  = مقدار نمونه (gr) است.

۲-۳-۲- اندازه‌گیری عدد پراکسید: در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری، حدود ۰/۵ گرم نمونه HTPB و ۲۵ میلی‌لیتر کلروفرم به عنوان حلال اضافه شد. پس از حل شدن کامل رزین در حلال، ۱۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم یدید و ۵ میلی‌لیتر محلول اسیدسولفوریک ۸ مولار به آن اضافه گردید و در حضور شناساگر چسب نشاسته با محلول استاندارد سدیم تیوسولفات تیترا گردید. نقطه پایان تیتراسیون حذف رنگ آبی محلول است. شکل (۶) واکنش‌های انجام شده برای اندازه‌گیری عدد پراکسید و رابطه (۲) نحوه محاسبه عدد پراکسید<sup>۱</sup> را نشان می‌دهند [۱۹].



شکل ۶- واکنش‌های انجام شده در طی اندازه‌گیری عدد پراکسید.

$$\text{عدد پراکسید} = \frac{V \times N \times 3.4}{w} \quad (۲)$$

در این رابطه:

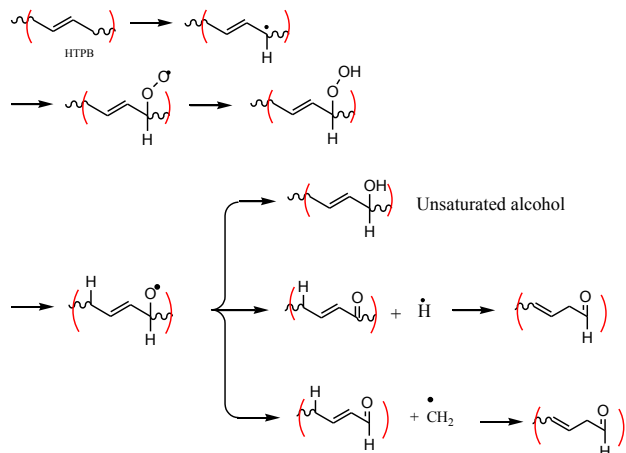
$V$  = حجم سدیم‌تیوسولفات مصرف شده (ml)؛  $N$  = نرمالیت سدیم-تیوسولفات (eq/ml)؛  $W$  = وزن نمونه (gr) است.

2- Epoxide Number

1- Peroxide Value

۲-۲- بررسی روند تغییر ساختار شیمیایی HTPB

رادیکال الکوآکسید در طی مراحل انتشار و اختتام فرایند اکسایش حرارتی می‌تواند از طریق نوآرایی مولکولی به الکل غیراشباع، آلدئید و کتون غیراشباع  $\alpha, \beta$  و آلدئید و کتون غیراشباع  $\gamma, \beta$  تبدیل شود [۲۲-۲۱]. جزئیات مکانیسمی تخریب حرارتی رزین بوتادیان و تبدیل آن به گروه‌های عاملی مختلف در شکل (۹) نشان داده شده است.



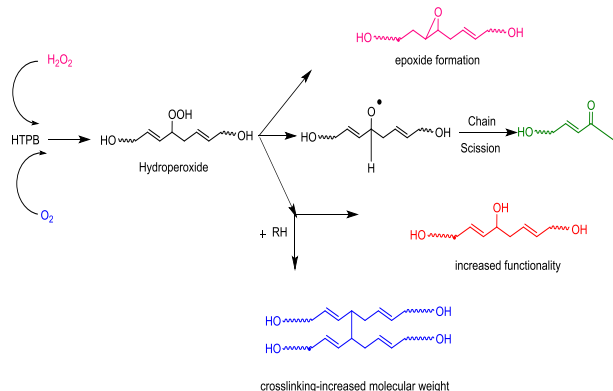
شکل ۹- مکانیسم تخریب حرارتی رزین HTPB و تبدیل آن به گونه‌های کربونیل غیراشباع.

طیف‌سنجی IR روش مناسبی برای بررسی تغییرات شیمیایی ایجادشده در طول زمان کهولت اکسایشی است. در این تحقیق خواص و ساختار دو نمونه HTPB، قبل و بعد از کهولت اکسایشی حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۱۰) طیف مادون قرمز مربوط به نمونه HTPB2 آورده شده است. پیک‌های برجسته این طیف شامل موارد زیر است:

- پیک پهن برای گروه‌های انتهایی هیدروکسیل در ناحیه  $cm^{-1}$  ۳۴۴۹ ظاهر می‌شود که در آن پیک‌های تیز در ۹۱۲، ۹۶۶ و  $cm^{-1}$  ۷۲۰ به ترتیب به ساختارهای  $\alpha, \beta$ -ترانس،  $\alpha, \beta$ -وینیل و  $\alpha, \beta$ -سیس مربوط می‌شود. پیک در ناحیه  $cm^{-1}$  ۲۹۲۰ و  $cm^{-1}$  ۲۸۴۷ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک و پیک تیز در ناحیه  $cm^{-1}$  ۱۶۴۰، مربوط به ارتعاش پیوندهای C=C است.

طیف FT-IR رزین‌های HTPB بعد از کهولت اکسایشی حرارتی در دمای  $60^{\circ}C$  و طی مدت ۷ روز (شکل ۸ و ۹)، ظهور پیک جذب در ناحیه  $cm^{-1}$  ۱۶۹۷، ۱۷۲۶ و  $cm^{-1}$  ۱۸۲۵ را نشان می‌دهد که مربوط به جذب کششی گروه کربونیل آلدئید و کتون غیر اشباع  $\alpha, \beta$  و آلدئید و کتون غیر اشباع  $\gamma, \beta$  است. عدم ظهور این نوع پیک در نمونه HTPB2، به دلیل حضور مقدار مناسب آنتی‌اکسیدان عدم انجام واکنش‌های اکسایشی منتهی به ترکیبات کربونیل غیر اشباع، مطابق با شکل (۹)، است.

حلقه اپوکسید، تشکیل آلدئید و کتون غیراشباع  $\alpha, \beta$  و غیراشباع  $\gamma, \beta$  و افزایش جرم مولکولی و عاملیت هیدروکسیل رزین HTPB می‌شود.



شکل ۸- شمای کلی فرایند تخریب اکسایشی رزین HTPB از آغاز تا پایان.

۳-۱- بررسی روند تغییر عدد پراکسید رزین HTPB در حین اکسایش حرارتی

کمیت مشخص کننده مقدار پراکسید در یک رزین، عدد پراکسید است. عدد پراکسید نشان دهنده‌ی مقدار میلی‌اکی‌والان پراکسید موجود در یک گرم از رزین است. در مرحله آغازگری تخریب اکسایشی رزین HTPB، رادیکال‌های الکوآکسید و پراکسید تشکیل می‌شوند. پراکسید از دو طریق می‌تواند در رزین‌های HTPB وارد شود که عبارتند از ۱- پراکسیدی که باقیمانده آغازگر است ۲- پراکسیدی که از واکنش بین اکسیژن با هیدروژن‌های فعال پلیمر، وارد زنجیر می‌شود. مقدار پراکسید حاصل از واکنش اکسیژن با هیدروژن‌های فعال مولکول HTPB تابعی از غلظت و فشار اکسیژن در اتمسفر مخازن نگهداری رزین است در حالی که مقدار پراکسید باقیمانده از آغازگر در محصول حاصل از یک بچ ثابت است. ساختار شیمیایی پلیمر عامل مهمی در کنترل پایداری نسبی آن نسبت به فرایند اکسایش حرارتی است و حضور هیدروژن ناپایدار (آلیلی و نوع سوم) عامل مهمی در ارتباط با سهولت اکسایش و تشکیل پراکسید در پلیمر است.

جدول ۲- مقادیر عدد پراکسید نمونه‌ها.

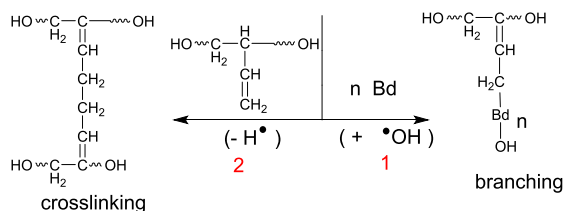
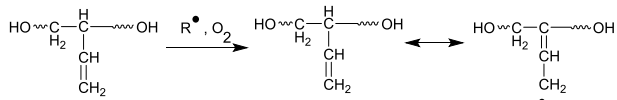
نمونه	عدد پراکسید (meq/gr)			
	زمان کهولت اکسایشی (روز)	۰	۴۰	۷۰
HTPB 1	۰/۰۴	۰/۰۵۲	۰/۰۶۱	۰/۰۷۴
HTPB 2	۰/۰۲۸	۰/۰۳۵۲	۰/۰۴۳	۰/۰۴۸

نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد که در نمونه‌های کهولت اکسایشی یافته مقدار عدد پراکسید به واسطه‌ی حضور دی رادیکال‌های اکسیژن، افزایش می‌یابد. این موضوع به دلیل فرایند خود شتاب دهی و افزایش رادیکال‌های آزاد فعال در محیط واکنش و در طی فرایند اکسایش حرارتی رزین است.

جدول ۳- نتایج اندازه‌گیری ارزش هیدروکسیل و وزن اکی‌والان نمونه‌ها.

ارزش هیدروکسیل (meq/gr)				ارزش هیدروکسیل در طی کهولت اکسایشی
زمان کهولت اکسایشی در دمای ۶۰ °C (روز)				
۱۰۰	۷۰	۴۰	۰	نمونه رزین
۰/۶۴۱	۰/۶۲۵	۰/۶۱۲	۰/۵۹۵	HTPB ۱
۰/۶۰۸	۰/۶۰۰	۰/۵۹۳	۰/۵۸۰	HTPB ۲

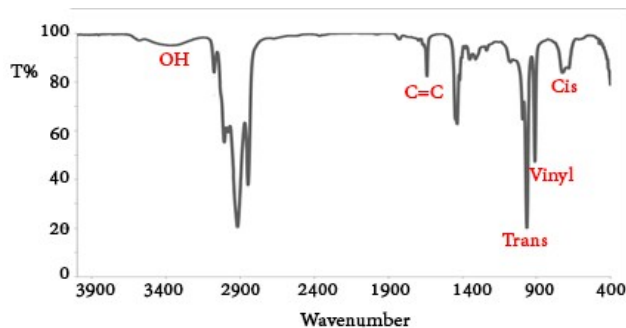
تغییر عدد هیدروکسیل در زنجیر پلیمر از طریق تبدیل هیدرو پراکسید به هیدروکسید در یک زنجیر (مسیر ۱ شکل ۱۳) و یا از طریق جفت شدن زنجیر (مسیر ۲ در شکل ۱۳) رخ می‌دهد که فرایند اول منتهی به افزایش عاملیت و شاخه‌دار شدن پلیمر می‌شود و فرایند دوم افزایش عاملیت همراه با افزایش جرم مولکولی زنجیر است که برحسب جرم مولکولی دو زنجیری که ادغام شده‌اند، جرم مولکولی زنجیر حاصله می‌تواند متغیر باشد.



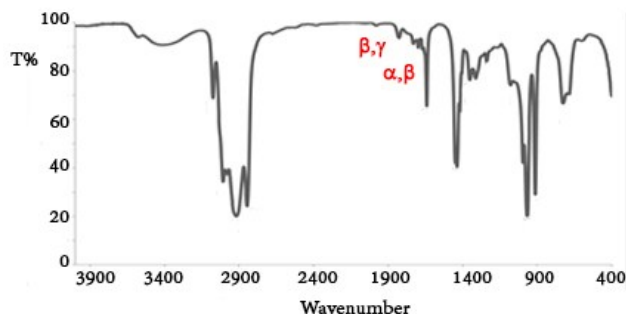
شکل ۱۳ - واکنش شاخه دار شدن و تشکیل اتصالات عرضی در طی اکسایش حرارتی HTPB [۲۴].

به علت اهمیت وزن اکی‌والان در محاسبات استوکیومتری سنتز پلی یورتان‌های بر پایه HTPB، اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل بسیار تعیین کننده است لذا افزایش عاملیت هیدروکسیل به روش شاخه دار شدن زنجیر پلیمر و یا جفت شدن عرضی زنجیرها، موجب کاهش وزن اکی‌والان رزین HTPB می‌شود که این تغییر در غیاب آنتی‌اکسیدان شدیدتر است. وزن اکی‌والان از رابطه (۴) محاسبه می‌شود. شکل (۱۴) تأثیر زمان کهولت اکسایشی بر وزن اکی‌والان دو نمونه HTPB در طی دوره ۱۰۰ روزهی کهولت اکسایشی را نشان می‌دهد. روند افزایشی عدد هیدروکسیل و کاهش وزن اکی‌والان نمونه‌های رزین در طی اکسایش حرارتی به خوبی قابل مشاهده است.

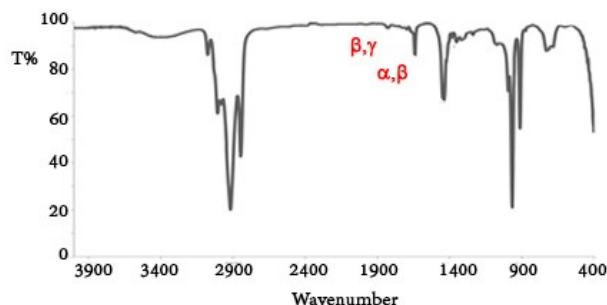
$$\text{EqW} = 1000 / \text{OHv} \quad (۴)$$



شکل ۱۰- طیف FT-IR نمونه HTPB2.



شکل ۱۱ - طیف FT-IR نمونه HTPB 1 کهولت اکسایشی یافته در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و طی ۷ روز.

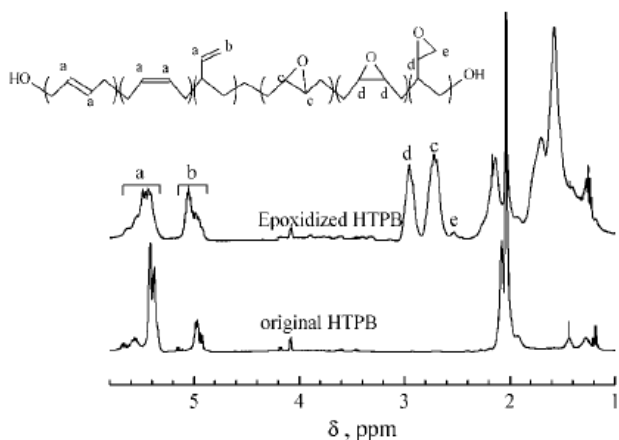


شکل ۱۲- طیف FT-IR برای نمونه HTPB 2 کهولت اکسایشی یافته در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و طی ۷ روز.

### ۳-۳- بررسی روند تغییر عدد هیدروکسیل رزین HTPB

عدد هیدروکسیل کمیتهی است که برای تعیین میزان گروه‌های هیدروکسیل در یک ماده شیمیایی به کار می‌رود. مقدار عددی این کمیته، از طریق تیتراسیون با پتاسیم‌هیدروکسید تعیین می‌شود. میزان عاملیت پلیمرهای با گروه عاملی انتهایی، یکی از مهم‌ترین مشخصه‌هایی است که در حین فرایند اکسایش حرارتی دستخوش تغییر می‌شود. بررسی تغییر عاملیت زنجیرهای پلیمر در رزین HTPB از طریق اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل یا ارزش هیدروکسیل پلیمر در حین فرایند اکسایش انجام می‌شود. جدول (۳) تغییر مقدار عدد هیدروکسیل را در طی دورهی کهولت اکسایشی نشان می‌دهد.





شکل ۱۷- طیف HNMR رزین HTPB خالص و HTPB اپوکسید شده [۲۳].

جدول ۴- مقادیر عدد اپوکسی نمونه‌ها.

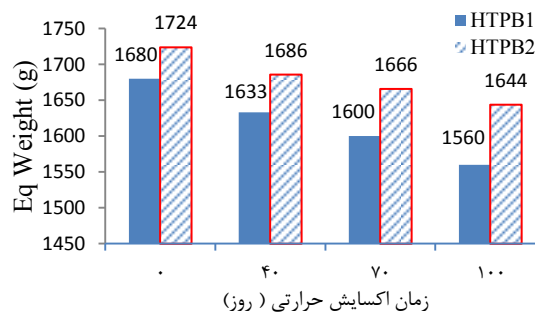
زمان کپولت اکسایشی در دمای ۶۰ °C (روز)	عدد اپوکسید در بازه زمانی کپولت نمونه			
	۱۰۰	۷۰	۴۰	۰
عدد اپوکسید (meq/gr)	۰/۰۶۷	۰/۰۷۲	۰/۰۸۱	۰/۰۸۹
HTPB ۱				
HTPB ۲	۰/۰۶۸	۰/۰۵۸	۰/۰۶۱	۰/۰۶۳

نمونه HTPB1 عدد اپوکسی بیشتری دارد که این به دلیل عاملیت بیشتر این نمونه و توانایی بالاتر آن برای تشکیل گروه‌های اپوکسی است. با پیشرفت فرآیند کپولت اکسایشی، به دلیل باز شدن حلقه‌های اپوکسی با گذشت زمان و تشکیل اتصالات عرضی بین پیوندهای دوگانه، مقادیر عدد اپوکسی نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

### ۳-۵- بررسی روند تغییرات جرم مولکولی رزین HTPB در طی کپولت اکسایشی حرارتی

وزن مولکولی پلیمر متغیر بسیار مهمی است که بطور مستقیم با خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر ارتباط دارد. در طی کپولت اکسایشی حرارتی، جرم مولکولی بر اثر انجام واکنش‌های شاخه دار شدن و یا تشکیل اتصالات عرضی افزایش می‌یابد [۲۴]. معمولاً فرآیند اکسایش حرارتی با جذب هیدروژن‌های نوع سوم توسط یک آغازگر رادیکالی آغاز می‌شود و منتهی به جفت شدن پلیمر می‌شود. داده های جدول (۵) و نمودار شکل (۱۸)، نتایج روند تغییرات جرم مولکولی برای دو نمونه HTPB در طی دوره اکسایش حرارتی را نشان می‌دهد.

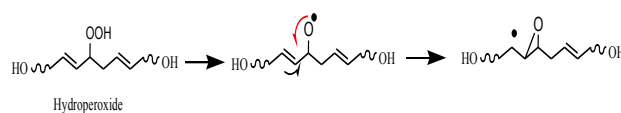
در طی زمان اکسایش حرارتی با پیشرفت فرآیند کپولت اکسایشی، جرم مولکولی رزین افزایش می‌یابد. شکل (۱۸) نشان می‌دهد که این افزایش در جرم مولکولی متوسط ته نشینی  $\bar{M}_z$  نسبت به دو وزن مولکولی متوسط وزنی  $\bar{M}_w$  و عددی  $\bar{M}_n$  دیگر که به ترتیب با  $\bar{M}_w$  و  $\bar{M}_n$



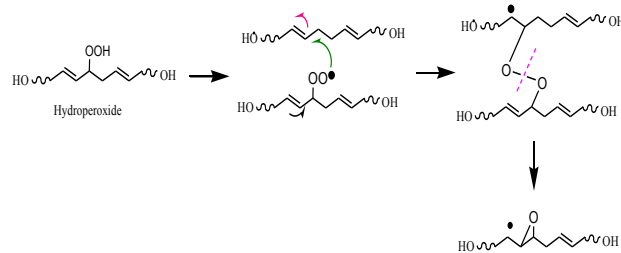
شکل ۱۴- تأثیر زمان کپولت اکسایشی بر وزن اکی‌والان نمونه‌های رزین HTPB.

### ۳-۴- بررسی روند تغییرات عدد اپوکسی در طی اکسایش حرارتی

تشکیل حلقه اپوکسید در طی زمان کپولت اکسایشی رزین HTPB از دیگر عواملی است که موجب تغییر در خواص رزین می‌شود [۲۲]. در طی فرآیند اکسایش حرارتی رزین محتوای اپوکسی آن، به دلیل واکنش تجزیه پیوند O-O در آلفا هیدروپروکسید غیراشباع و یا پراکسید پلیمری و واکنش مجدد آن با پیوند دو گانه، تغییر می‌کند شکل (۱۶-۱۵).



شکل ۱۵- تشکیل حلقه اپوکسید از طریق تجزیه آلفا هیدروپروکسید غیراشباع.



شکل ۱۶- تشکیل حلقه اپوکسید از طریق تجزیه پراکسید.

عدد اپوکسی به تعداد اکی‌والان‌های اپوکسی موجود در یک گرم از رزین گفته می‌شود و در رزین HTPB به دو طریق HNMR و روش تیتراسیون قابل اندازه‌گیری است. شکل (۱۷) روش اندازه‌گیری اپوکسی با استفاده از طیف‌سنجی HNMR را که بوسیله کوانتیتا و همکاران گزارش شده است [۲۳] نشان می‌دهد. در این روش با اندازه‌گیری نسبت مساحت  $d/a$  و  $e/a$  می‌توان میزان تبدیل پیوند دوگانه به اپوکسید را اندازه‌گیری کرد. از آنجاکه در مطالعه کپولت اکسایشی رزین HTPB، روند تغییرات مقدار اپوکسید بررسی می‌شود و نوع پیوند دوگانه (سیس، ترانس و وینیل) اپوکسید شده در فرآیند اکسایشی حرارتی رزین HTPB اهمیت زیادی ندارد لذا در این تحقیق مقدار کل اپوکسی به روش تیتراسیون و از طریق اندازه‌گیری عدد اپوکسی محاسبه شد. جدول (۴) تغییرات عدد اپوکسید نمونه‌های رزین HTPB را در طی زمان کپولت اکسایشی نشان می‌دهد.

1-Z- Average Molecular Weight.

2- Weight Average Molecular Weight.

3- Number Average Molecular Weight.

شدن دو زنجیر پلیمری، که دارای موضع رادیکالی هستند، ایجاد می-شود. عاملیت متوسط رزین HTPB با استفاده از رابطه (۵) و پس از اندازه گیری های جرم مولکولی و عدد هیدروکسیل رزین تعیین می شود. در رزین HTPB، ارتباط مستقیمی بین جرم مولکولی و عاملیت رزین HTPB وجود دارد بنابراین انتظار می رود که با پیشرفت فرآیند کپولت اکسایشی، با افزایش جرم مولکولی میزان عاملیت رزین نیز افزایش یابد. در این تحقیق عاملیت متوسط عددی<sup>۱</sup>، عاملیت متوسط وزنی<sup>۲</sup> و عاملیت متوسط ته نشینی<sup>۳</sup> رزین ها که به ترتیب با  $\bar{f}_n$ ،  $\bar{f}_w$  و  $\bar{f}_z$  نمایش داده می شوند، قبل و بعد از کپولت اکسایشی حرارتی محاسبه و در جدول (۶) آورده شده اند.

$$\bar{f}_n = M_n / EqW \quad (۵)$$

در این رابطه "EqW" وزن اکسی والان نمونه های HTPB است.

جدول ۶- مقادیر عاملیت متوسط نمونه های HTPB

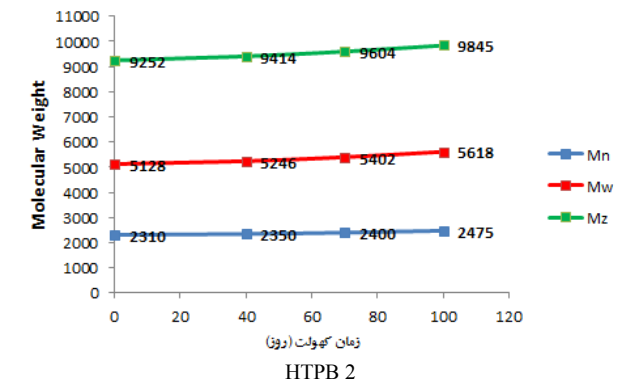
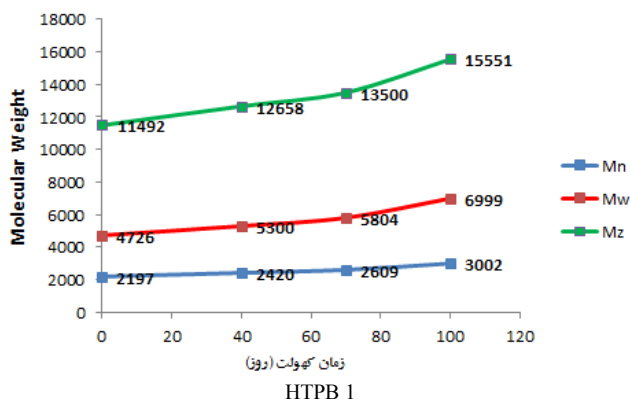
کد نمونه	زمان کپولت اکسایشی (روز)	$\bar{f}_n = \frac{M_n}{EqW}$	$\bar{f}_w = \frac{M_w}{EqW}$	$\bar{f}_z = \frac{M_z}{EqW}$
HTPB 1	۰	۱/۳۰	۲/۸۱	۶/۸۳
	۴۰	۱/۴۸	۳/۲۴	۷/۷۵
	۷۰	۱/۶۳	۳/۶۲	۸/۴۳
HTPB 2	۰	۱/۳۳	۲/۹۷	۵/۳۶
	۴۰	۱/۳۹	۳/۱۲	۵/۵۸
	۷۰	۱/۴۴	۳/۲۴	۵/۷۶
	۱۰۰	۱/۵۰	۳/۴۱	۵/۹۸

شکل (۱۹) تغییرات مربوط به  $\bar{f}_z$  و  $\bar{f}_w$  در طی کپولت اکسایشی اکسایشی را برای دو نمونه HTPB نشان می دهد. برای نمونه HTPB1 که فاقد آنتی اکسیدان است، در مقایسه با رزین حاوی آنتی اکسیدان (HTPB2)، سرعت تغییرات  $\bar{f}_z$  نسبت به  $\bar{f}_w$  بیشتر است. این موضوع نشان می دهد که در طی کپولت اکسایشی حرارتی، جرم مولکولی پلیمر بیشتر شده و همراه با آن عاملیت پلیمر نیز افزایش یافته است. همچنین نتایج اندازه گیری عدد پراکسید نشان داد که در حین کپولت اکسایشی، مقدار پراکسید در رزین افزایش یافته است بنابراین اگر افزایش عاملیت از طریق تجزیه هیدروپراکسید انجام شود به این معنی است که افزایش در عدد هیدروکسیل تغییری در جرم مولکولی ایجاد نمی کند و در نتیجه باید حساسیت  $\bar{f}_w$  و  $\bar{f}_n$  به زمان کپولت اکسایشی بیشتر از  $\bar{f}_z$  باشد اما نتایج جدول (۷) نشان می دهد که نرخ تغییرات  $\bar{f}_z$  خیلی بیشتر از  $\bar{f}_w$  و  $\bar{f}_n$  است و لذا میتوان نتیجه گیری کرد که ایجاد شبکه عرضی مهمترین واکنش در طی اکسایش حرارتی رزین است.

نمایش داده شده است، بیشتر است. در رزین HTPB2 به دلیل وجود مقادیری از آنتی اکسیدان این تغییرات چندان قابل توجه نمی باشد.

جدول ۵- جرم اکسی والان و جرم مولکولی در دو نمونه HTPB

کد نمونه	مشخصه وزنی	زمان کپولت اکسایشی (روز)		
		۰	۴۰	۷۰
HTPB 1	Eq W.(g)/mol	۱۶۸۰	۱۶۳۲	۱۶۰۰
	$M_n$	۲۱۹۷	۲۴۲۰	۲۶۰۹
	$M_w$	۴۷۲۶	۵۳۰۰	۵۸۰۴
	$M_z$	۱۱۴۹۲	۱۲۶۵۸	۱۳۵۵۱
HTPB2	Eq W.(g)	۱۷۲۴	۱۶۸۶	۱۶۶۶
	$M_n$	۲۳۱۰	۲۳۵۰	۲۴۰۰
	$M_w$	۵۱۲۸	۵۲۶۴	۵۴۰۲
	$M_z$	۹۲۵۲	۹۴۱۴	۹۶۰۴



شکل ۱۸- روند تغییرات جرم مولکولی نمونه در طی زمان کپولت اکسایشی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد.

### ۳-۶- بررسی روند تغییرات عاملیت متوسط رزین HTPB در حین اکسایش حرارتی

عاملیت پلیمر، تعداد گروه های فعال موجود در یک زنجیر پلیمر است که می توانند در ایجاد پیوندهای عرضی و ایجاد شبکه شرکت کنند. افزایش عاملیت معمولاً از طریق گسست همولیتیک پیوند O-O هیدرو پراکسید و سپس جذب هیدروژن بوسیله رادیکال الکوکسید و یا جفت

1- Number Average Functionality.

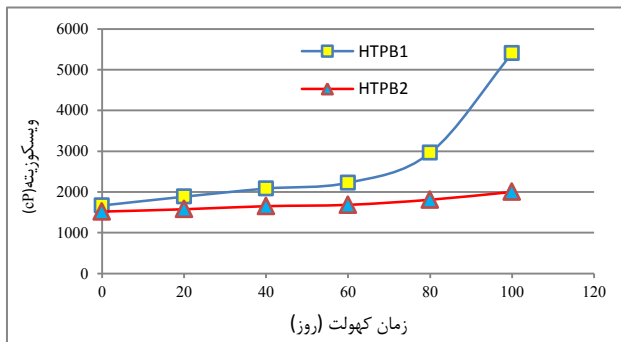
2- Weight Average Functionality.

3- Z- Average Functionality.



جدول ۷- مقدار گرانی دو نمونه مختلف HTPB در دمای ۶۰ °C

گرانروی (cP) در ۶۰ °C						گرانروی نمونه
زمان کهولت اکسایشی (روز)						
۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	۰	
۵۴۰۰	۲۹۵۸	۲۲۲۵	۲۰۸۳	۱۸۸۳	۱۶۶۷	HTPB 1
۲۰۰۰	۱۸۰۸	۱۶۸۳	۱۶۵۰	۱۵۷۵	۱۵۱۷	HTPB 2



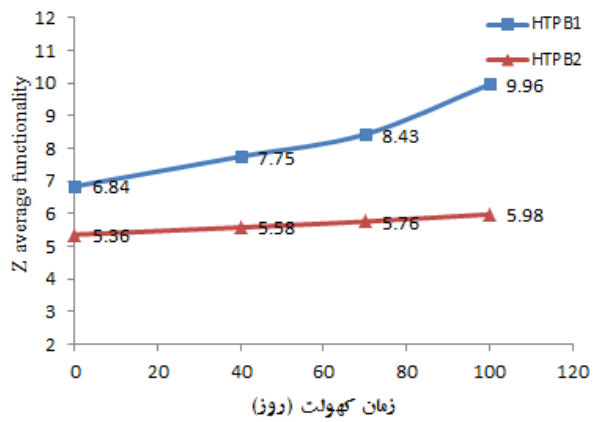
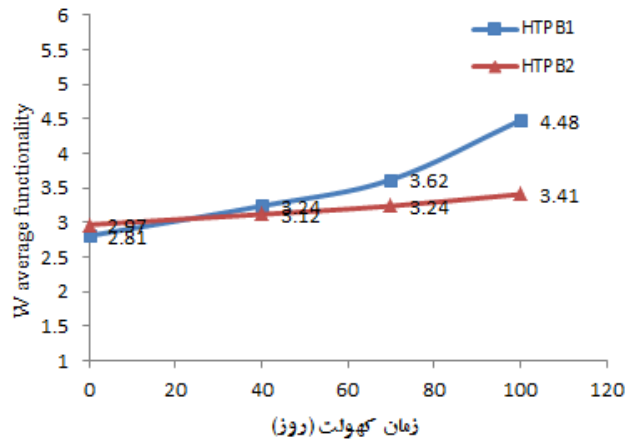
شکل ۴- تغییرات گرانی دو نمونه در طی زمان‌های مختلف کهولت اکسایشی.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، اکسایش حرارتی رزین HTPB در حضور و عدم حضور آنتی‌اکسیدان و به مدت ۱۰۰ روز در دمای ۶۰ °C و فشار اتمسفر با استفاده از روش‌های کلاسیک و دستگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. عدم استفاده از آنتی‌اکسیدانت جهت سرعت بخشیدن تخریب حرارتی رزین در طی دوره‌ی کهولت اکسایشی حرارتی بوده است. مطالعه اکسایش حرارتی رزین HTPB با اندازه‌گیری خواص مختلف رزین مانند عدد هیدروکسید، عدد پراکسید، عدد اپوکسی، عاملیت و جرم مولکولی پلیمر در زمان‌های مختلف انجام شد. طی دوره‌ی کهولت اکسایشی عدد اپوکسی کاهش و عدد پراکسید، عاملیت هیدروکسیل افزایش یافتند. بر اساس نتایج به دست آمده، اگر افزایش عاملیت به دلیل تجزیه هیدروپراکسید باشد، نباید تغییری در جرم‌های مولکولی سنگین رزین ایجاد کند و لذا نرخ تغییرات  $\bar{f}_w$  و  $\bar{f}_n$  نسبت به زمان کهولت اکسایشی باید بیشتر از  $\bar{f}_z$  باشد اما نتایج بررسی‌ها نشان داد که نرخ تغییرات  $\bar{f}_z$  خیلی بیشتر از  $\bar{f}_w$  و  $\bar{f}_n$  است و لذا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ایجاد شبکه عرضی مهم‌ترین واکنش در طی اکسایش حرارتی رزین بوده است.

#### مراجع

- [1] Santhana Gopala Krishnan, P.; Ayyaswamy, K.; Nayak, S. K. "Hydroxy Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Applications"; J. Macromol. Sci. 2013, 50, 128-138.
- [2] Wingborg, N. "Increasing The Tensile Strength of HTPB with Different Isocyanate and Chain Extenders"; J. Polym. Test. 2002, 21, 283-287.



شکل ۱۹- تغییرات  $\bar{f}_z$  و  $\bar{f}_w$  نمونه‌های HTPB در طی دوره کهولت اکسایشی.

#### ۷-۳- بررسی روند تغییرات گرانی پیش‌پلیمر HTPB در طی اکسایش حرارتی

گرانروی، مقاومت یک مایع در برابر اعمال تنش برشی در یک سیال جاری است و یکی از مهم‌ترین خواصی است که با اندازه‌گیری آن می‌توان فرایند پذیری آمیزه پیش‌ران را در طی فرایند تولید کنترل نمود. برای بررسی واکنش‌های تأثیرگذار در کهولت اکسایشی حرارتی رزین HTPB و تایید کهولت اکسایشی رزین از طریق ایجاد شبکه عرضی، گرانی دو نمونه‌های رزین در طی کهولت اکسایشی اندازه‌گیری شدند. محدوده قابل قبول گرانی رزین HTPB برای فرایند پذیری و تهیه پیش‌ران کامپوزیت باید کمتر از ۷۰۰۰ cP باشد. جدول (۷) تغییرات گرانی دو نمونه‌های HTPB در حین کهولت اکسایشی در دمای ۶۰ °C را نشان می‌دهد. نمودار شکل (۲۰) نشان می‌دهد که سرعت تغییرات و افزایش گرانی برای نمونه HTPB1 که فاقد آنتی‌اکسیدان است، خیلی بیشتر از HTPB2 است و در یک بازه زمانی صد روزه به ۵۴۰۰ cP افزایش یافته است. بنابراین می‌توان استنتاج کرد که ایجاد شبکه عرضی مهم‌ترین عامل در افزایش جرم مولکولی و گرانی رزین در طی کهولت اکسایشی حرارتی است.

- [14] Villar, L. D.; Silva, R. F.; Diniz, M. F.; Takahashi, M. F.; Rezende, L. C. "The Role of Antioxidant on Propellant Binder Reactivity during Thermal Aging"; *J. Aerosp. Technol. Manag* 2010, 2, 163-168.
- [15] Ninan, K. N. ; Krishnan, K.; Rajeev, R.; Viswanathan, G. "Thermoanalytical Investigations on the Effect of Atmospheric Oxygen on HTPB Resin"; *Propel., Explos., Pyrotech.* 1996, 21, 199-202.
- [16] Siggia, S.; Hanna, J. "Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups"; Wiley, 4th edition, 1979.
- [17] Vilar, W. D.; Menezes, S. M. C.; Akcelrud, L. "Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; *J. Polym. Bul.* 1994, 33, 555-556.
- [18] Military Specification "Polymer, Liquid, Hydroxyl Terminated Polybutadiene, with Antioxidant"; MIL-P-82809 (OS) 1993.
- [19] Military Specification "Hydroxyl Terminated Polybutadiene"; MIL-H-85497 (AS), 1981.
- [20] Moddie, D.; Grant, L. T. "Preparation of Anhydrous Pyridine Hydrochloride"; *J. Chem. Educ.* 1955, 32, 39.
- [21] Burge, R. E.; Geyer, B. P. "Analytical Chemistry of Polymers"; Interscience, New York, 1959, Vol. XII/1.
- [22] Coquillat, M.; Verdu, J.; Colin, X.; Audouin, L.; Nevie're, R. B. "Thermal Oxidation of Polybutadiene. Part 2: Mechanistic and Kinetic Schemes for Additive-Free Non-crosslinked Polybutadiene"; *J. Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1334-1342.
- [23] Qingfa, W.; Xiangwen, Z.; Li, W.; Zhentao, M. "Kinetics of Epoxidation of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene with Hydrogen Peroxide under Phase Transfer Catalysis"; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 1365-1371.
- [24] Coquillat, M.; Verdu, J.; Colin, X.; Audouin, L.; Nevie're, R. B. "Thermal Oxidation of Polybutadiene. Part 3: Molar Mass Changes of Additive-Free Non-Crosslinked Polybutadiene"; *J. Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1343-1349.
- [3] Ajaz, A. J. "Hydroxyl Terminated Polybutadiene Telechelic Polymer(HTPB):Binder for Solid Rocket Propellants"; *Rubber Chem. Technol.* 1995, 68, 481-506.
- [4] Shankar, M. R.; Tushar, J.; Roy, T. K. "Terminal Functionalized Hydroxyl- Terminated Polybutadiene: An Energetic Binder for Propellant"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114, 732-741.
- [5] Manjari, R.; Joseph, V. C.; Pandureng, L. P.; Sriram, T. "Structure-Property Relationship of HTPB-Based Propellants. I. Effect of Hydroxyl Value of HTPB Resin"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 271-278.
- [6] Vilar, W. D.; Menezes, S. M. C. "Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; *Polym. Bull.* 1994, 33, 557-570.
- [7] Tobolsky, A. V.; Metz, D. J.; Mesrobian, R. B. "Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: The Phenomenon of Maximum Rates"; *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 72, 1942.
- [8] Celina, M. C. "Review of Polymer Oxidation and Its Relationship with Materials Performance and Lifetime Prediction"; *J. Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 2419-2429.
- [9] Coquillat, M.; Verdu, J.; Colin, X.; Audouin, L.; Nevie're, R. B. "Thermal Oxidation of Polybutadiene. Part 1: Effect of Temperature, Oxygen Pressure and Sample Thickness on the Thermal Oxidation of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; *J. Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1326-1333.
- [10] Li, S.; Wang, L.; Liu, Y.; Tuo, X.; Wang, X. "Homolytic C-H Bond Dissociation Energies of HTPB Binder Network"; *J. Theor. Comput. Chem.* 2009, 8, 519-528.
- [11] Giants, T. W. "Case Bond Liner System for Solid Rocket Motors"; *Aerospace Report*, 1991, TR-0090(5935-02)-1.
- [12] Pecsor, R. L. "Fourier Transform Infrared Studies of the Mechanism of Oxidation of Cis-1,4-polybutadiene"; *Rubber Chem. Technol.* 1976, 49, 1010-1018
- [13] Verdu, J. "Oxidative Ageing of Polymers"; John Wiley & Sons, 2012.