

بررسی اثر تعداد عاملیت اپوکسی‌های آروماتیک بر سینتیک پخت ترپلیمر پلی‌بوتادی‌ان آکریلیک اسید آکریلونیتریل (PBAN) به روش FT-IR

شعبانعلی عزیزی^۱، مرتضی غفوری^۲، عباس کبریتیچی^{۳*}

۱- کارشناسی ارشد، ۲ و ۳- استادیار دانشگاه جامع امام حسین (ع)

(تاریخ وصول: ۹۷/۱۰/۲۹، تاریخ پذیرش: ۹۸/۳/۱۹)

چکیده

پلی‌بوتادی‌ان آکریلیک اسید آکریلونیتریل (PBAN) بایندر پیش‌رانه‌های جامد مرکب سامانه‌های فضایی بوده و سینتیک پخت آن حائز اهمیت است. در این پژوهش اثر تعداد عاملیت عامل پخت اپوکسی بر سینتیک پخت PBAN بررسی شده است. نسبت‌های استوکیومتری برابر از PBAN و عوامل پخت دو عاملی DER 331 و سه عاملی LY 5052، در دمای ۸۰°C پخت شد. حین پخت با تهیه طیف FT-IR از ۱۶ نمونه، میزان تشکیل گروه استری و میزان پیشرفت پخت مشخص شد. واکنش پخت با هر دو نوع عامل پخت دارای دو مرحله مجزا با سینتیک متفاوت است. انتقال از مرحله اول به مرحله دوم برای عامل پخت دو عاملی بعد از ۷ و برای عامل پخت سه عاملی بعد از ۳ روز مشاهده شد. سرعت واکنش با عامل پخت دو عاملی تقریباً نصف سرعت واکنش با عامل پخت سه عاملی است. این نتایج برای تنظیم و کنترل شرایط فرآیند تولید و خواص مکانیکی محصول نهایی، بسیار با اهمیت هستند.

واژه‌های کلیدی: عامل پخت، اپوکسی، ترپلیمر پلی‌بوتادی‌ان آکریلیک اسید آکریلونیتریل (PBAN) و سینتیک پخت.

Study the Effect of Functionality of Aromatic Epoxies on the Curing Kinetics of Polybutadiene Acrylonitrile Acrylic Acid (PBAN) Terpolymer Using FT-IR

Sh. A. Azizi, M. Ghafoori, A. Kebritchi*

Imam Hossein Comprehensive University

(Received: 1/19/2019, Accepted: 6/9/2019)

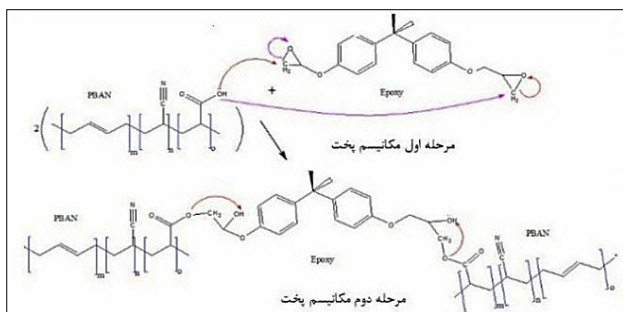
Abstract

Polybutadiene acrylic acid acrylonitrile (PBAN) is binder for composite solid propellants used in spacecraft systems, curing kinetics of which is very important. In this research, the effect of functionality of epoxy curative on the curing kinetics of PBAN is researched. Equivalent stoichiometric ratios of PBAN and di-functional (DER 331) and tri-functional (LY 5052) epoxy curatives was cured at 80°C. During curing reaction, 16 in-situ FT-IR spectra were obtained from the samples to monitor the progress of ester group formation (curing progress). Curing reaction of PBAN with both curatives consists of two separated steps with dissimilar kinetics. Transition from first step to second step of curing reaction, for di-functional curative is occurred after 7 days while, for tri-functional curative after 3 days. The rate of curing reaction using di-functional epoxy curative, is approximately half of tri-functional epoxy curative. These results are important in the aspect of production process and mechanical properties of final product.

Keywords: Curing Agent, Epoxy, Polybutadiene Acrylonitrile Acrylic Acid (PBAN) and Curing Kinetics.

۱- مقدمه

عامل OH الکلی است. سازوکار واکنش بین پیش‌پلیمر PBAN و عامل پخت اپوکسی در شکل (۱) نشان داده شده است [۱۱ و ۱۲].



شکل ۱- سازوکار واکنش پخت پیش‌پلیمر PBAN با عامل پخت اپوکسی [۱۳ و ۱۴].

در دو تحقیق که توسط یاداو و تریپاتی انجام شده پخت پلیمر CTBN که ساختار مشابهی با PBAN دارد با عامل اپوکسی نووالاک^۴ LY 5052 بررسی شده است، که جذب مربوط به حلقه اپوکسی در عدد موج 850 cm^{-1} و جذب کربن کربوکسیل در عدد موج 1710 cm^{-1} بعد از پخت، کاهش یافته است و جذب‌های استری شدن در عدد موج 970 cm^{-1} و 1730 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به C=O و C-O-C بوده، افزایش داشته‌اند [۱۳ و ۱۵]. گری و همکارانش در یک پژوهش فرآیند پخت پلیمر CTBN با پیگیری طیف FT-IR و دهقان و همکارانش در یک تحقیق واکنش پخت اپوکسی با آمین به روش پیگیری طیف FTIR انجام داده‌اند [۱۴ و ۱۶]. در پژوهش حاضر به بررسی اثر تعداد عاملیت عامل پخت اپوکسی در پخت سامانه بایندر PBAN در طول زمان پخت با طیف FT-IR پرداخته شده است و طیف‌های به‌دست آمده تجزیه و تحلیل گردید. همچنین نمودارهای تغییرات پخت بر حسب زمان رسم شد تا ضمن بررسی نقش تعداد عاملیت پخت اپوکسی بر سینتیک پخت سامانه بایندر برپایه PBAN، اهمیت آن بر فرآیند تولید و خواص محصول نهایی کامپوزیتی بر پایه آن مشخص شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل بایندر پیش‌پلیمر بوتادی‌ان آکرلیک اسید آکرلونیتریل (PBAN)، عامل پخت‌های دی‌اپوکسی DER 331 و تری‌اپوکسی LY 5052 و کاتالیست پخت MgO هستند. مشخصات و منبع تهیه کلیه مواد اولیه در جدول (۱) نشان داده شده است. مواد مورد استفاده برای تعیین عدد اسیدی پیش‌پلیمر PBAN در این تحقیق شامل تولوئن، بنزن، اتانول، هیدروکسید پتاسیم الکلی و تیمول فتالین از شرکت مرک^۵ آلمان هستند.

پلی‌بوتادی‌ان آکرلیک اسید آکرلونیتریل (PBAN)^۱ ترپلیمر بوتادی‌انی است که دارای مونومرهای آکرلیک اسید و آکرلونیتریل است که به صورت تصادفی در طول زنجیر پلیمر با عاملیت‌های متفاوت ($\geq 2/0$) قرار دارند [۱ و ۲]. در سال ۱۹۵۲ شرکت هوافضایی تیوکول^۲ برای توسعه و تولید پیش‌سازهای جامد مرکب (کامپوزیتی)، پلیمر پلی‌بوتادی‌ان را به منظور افزایش کارایی پیش‌سازش موتور سامانه‌های فضایی و جایگزینی سولفیدها معرفی کرد. تیوکول در سال ۱۹۵۴ کوپلیمری از بوتادی‌ان و آکرلیک اسید (PBAA)^۳ سنتز کردند که آن اولین پیش‌ساز کامپوزیت بوتادی‌انی در پیش‌ساز موتور جامد به کارگیری شد [۳-۵]. پیش‌سازهای آماده شده با PBAA دارای تکرارپذیری ضعیفی در خواص مکانیکی بودند. تیوکول برای رفع این مشکل، به ساختار کوپلیمر PBAA گروه آکرلونیتریل اضافه کرد و ترپلیمری متشکل از مونومرهای بوتادی‌ان، آکرلیک اسید و آکرلونیتریل (PBAN) ساخته شد. اضافه شدن گروه آکرلونیتریل باعث بهبود فاصله گروه‌های کربوکسیل و منجر به اصلاح رفتار مکانیکی و خواص پیش‌ساز کامپوزیتی گردید [۳ و ۶]. ترپلیمر PBAN توسط تیوکول در سال ۱۹۵۴ توسعه یافته و در سال ۱۹۵۷ به تولید انبوه رسید [۷، ۸]. این ترپلیمر از زمان توسعه در سامانه‌های قاره‌پیما، بوسترهای پیش‌ساز جامد شاتل فضایی و سامانه‌های دریایی به‌طور گسترده‌ای استفاده شده است [۹]. از نظر مشخصات ظاهری، پلیمر PBAN مایعی بسیار غلیظ، چسبناک، شفاف و با بوی تند است. در اثر اکسید شدن به راحتی به رنگ قهوه‌ای تیره درمی‌آید که تأثیری در استفاده از آن ایجاد نمی‌کند. این پیش‌پلیمر با افزودن عوامل پختی مانند اپوکسیدها یا آزیرویدین‌ها به حالت جامد درمی‌آید [۶]. در پیش‌سازهای جامد مرکب بر پایه PBAN، سایر اجزای ترکیبی بایندر از قبیل عوامل اتصال عرضی و تعدیل‌کننده‌ها طی فرآیند اختلاط و پخت واکنش می‌دهند. اغلب در این نوع پیش‌سازها افزودن عامل اتصال عرضی مانند اپوکسی، مرحله آخر فرآیند اختلاط است. از آنجا که سامانه بایندر PBAN بسیار قابل اعتماد بوده و هزینه‌های تولید آن پایین است و خواص مکانیکی محصول کامپوزیتی بر پایه آن بسیار مطلوب است، تقریباً به‌عنوان اصلی‌ترین بایندر به ویژه در موتور سامانه‌های بزرگ حامل ماهواره است [۱۰]. سازوکار پخت این سامانه بایندر شامل واکنش عامل پخت اپوکسی با گروه آکرلیک اسید پیش‌پلیمر PBAN است، سازوکار واکنش پخت با حمله اکسیژن اسیدی به حلقه اپوکسی آغاز و سپس باز شدن حلقه اپوکسی ادامه می‌یابد و در مرحله بعد با انتقال پروتون اسید به اکسیژن حلقه باز شده اپوکسی، خاتمه می‌یابد. که نتیجه آن حذف حلقه اپوکسی و پروتون آکرلیک اسید و در نهایت تشکیل استر و یک

4- Novolac
5- Merck

1- Poly Butadiene Acrylic Acid Acrylonitrile (PBAN)
2- Thiokol
3- Poly Butadiene Acrylic Acid (PBAA)

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده در تحقیق.

مشخصه	پیش‌پلیمر بوتادی‌ان (PBAN)	اپوکسی دو عاملی (DER 331)	اپوکسی نووالاک (LY5052)	کاتالیست پخت (MgO)
شرکت سازنده	سنتری ایران	داوو ^۱	هانتسمن ^۲	مرک
مشخصات ظاهری	مایع کهربائی	مایع شفاف	مایع شفاف	جامد سفید
جرم مولکولی (g/mol)	۲۳۶۴*	-	-	۴۰/۲۹
اکی‌والان وزنی اپوکسی	۰/۳۱۴۱* (eq/100gr)	۱۸۲-۱۹۲	۱۹۲	-
دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	-۷۴/۶	۱۱۷	۱۳۰	-
دمای جوش	-	-	۲۰۰<	۳۶۰۰
دمای اشتعال	-	۳۵۰	۱۷۴	-
گرانروی (P) در ۲۵°C	۴۱۹	۱۱۰-۱۴۰	۱۱۰-۱۵۰	-
چگالی (g/cm ³) در ۲۵°C	۰/۹۱۷	۱/۱۶	- ۱/۱۸ ۱/۱۶	۳/۵۸

* توسط GPC اندازه‌گیری شده است ** اکی‌والان اسیدی PBAN که در ۱۰۰ گرم نمونه پس از تیتراسیون محاسبه شده است.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- شناسایی پیش‌پلیمر PBAN

مقدار اکی‌والان اسید پیش‌پلیمر PBAN بعد از تیتراسیون مطابق استاندارد TS10179C محاسبه شد، که مقدار آن eq/100g ۰/۳۱۴ به‌دست آمد در استاندارد و مقالات اکی‌والان اسید نمونه تیوکل برابر ۰/۰۶۴ اکی‌والان در ۱۰۰ گرم بیان شده است [۱۷-۱۹]. مقدار جرم مولکولی متوسط ۲۳۶۴ g/mol و ضریب پراکندگی ۱/۸ برای نمونه پیش‌پلیمر PBAN با کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) به‌دست آمد. در مطالعات انجام شده با کروماتوگرافی ژل تراوایی برای پیش‌پلیمر PBAN، جرم مولکولی ۳۴۱۲ و ۳۵۱۰ g/mol گزارش شده است [۱۹] و [۲۰] که مقدار آن نسبت به نمونه‌های موجود کمتر است. تجزیه حرارتی این نمونه پژوهشی دارای دو مرحله تجزیه که مرحله اول با کاهش وزن حدود ۱۴٪ در محدوده دمایی ۳۲۷°C الی ۴۱۰°C و در مرحله دوم بیشترین کاهش وزن به مقدار ۸۳٪ در محدوده دمایی

۴۱۰°C الی ۵۰۶°C بوده است. در مطالعه تجزیه حرارتی توسط سل^۳ فرآیند تجزیه حرارتی پیش‌پلیمر PBAN را در سه مرحله‌ای بیان کرده است. در مرحله اول کاهش وزن تقریباً ۸٪ در محدوده دمایی تقریباً ۱۱۰°C تا ۲۲۰°C، در مرحله دوم کاهش وزن تقریباً ۱۵٪ که در محدوده دمایی ۲۲۰°C تا ۳۳۰°C و در مرحله سوم تقریباً ۷۵٪ کاهش وزن در محدوده دمایی ۳۸۰°C تا ۵۰۰°C بوده است [۱۸]. در مطالعه دیگری تجزیه حرارتی پیش‌پلیمر PBAN فقط دو مرحله‌ای ذکر شده [۱۹] که همین دو مرحله نیز توسط سل در تغییرات دمایی (بالاتر از ۵°C/min) ذکر شده است [۱۸].

دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) نیز برای نمونه ۷۴/۶°C- به‌دست آمد و در مطالعه‌ای این برای بایندر PBAN مقدار ۳۸°C- بیان شده [۲۱] که نسبت به نمونه این پژوهش بیشتر است. بررسی طیف ¹H NMR نمونه PBAN جابه‌جایی شیمیایی پروتون‌های متیلن (-CH₂-) و متین (=CH) اشباع در محدوده ۱/۲-۳/۸ppm و جابه‌جایی شیمیایی پروتون مربوط به گروه متین (=CH) غیر اشباع در محدوده ۵/۳-۵/۵ ppm دارای پیک بودند. در صورتی که جابه‌جایی شیمیایی پروتون (COOH) مربوط به گروه آکرلیک اسید می‌بایست در محدوده ۹-۱۲ ppm باشد ولی پیکی نداشت که احتمالاً به علت کم بودن مقدار آکرلیک اسید نمونه یا استری شدن است.

در طیف ¹³C NMR نمونه پیش‌پلیمر PBAN جابه‌جایی شیمیایی کربن متیلن (-CH₂-) اشباع و متین (-CH) اشباع و غیر اشباع در محدوده ۲۳-۴۵ppm و جابه‌جایی شیمیایی کربن مربوط به گروه متین (=CH) غیر اشباع در محدوده ۱۱۴-۱۴۵ ppm دارای جذب بودند. از طرفی جابه‌جایی شیمیایی کربن مربوط به گروه آکرلونیتریل (-C≡N) در محدوده ۱۲۳/۸-۱۲۳/۷ ppm دارای جذب بود. کربن گروه آکرلیک اسید در محدوده ۱۶۰-۱۸۰ ppm می‌بایست دارای پیک باشد ولی در اینجا پیکی قابل مشاهده نبود که می‌تواند به دلیل کم بودن مقدار اسید موجود در نمونه باشد [۲۲]. طیف‌های ¹H NMR و ¹³C NMR به همراه توضیحات مربوطه در شکل (۲) نشان داده شده است.

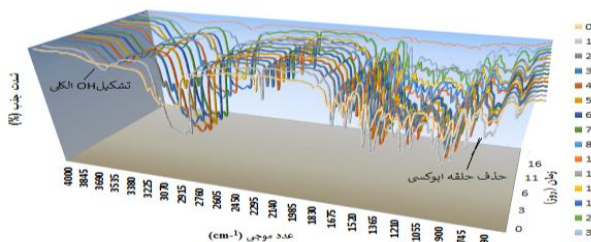
برای بررسی رئولوژی، مقادیر گرانروی بر حسب دماهای مختلف با ویسکومتر بروکفیلد^۴ اندازه‌گیری شد که نمودار آن با نمودار نمونه تیوکل موجود در مقالات [۲۰] مقایسه شد که در شکل (۳) نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که رفتار رئولوژی نمونه با نمونه تیوکل تقریباً مطابقت دارد و منحنی دارای دو قسمت در هر دو نمونه است و در دمای بالاتر از ۴۰°C رفتار گرانروی برای هر دو به سمت مسطح شدن و استقلال از تغییرات دما پیش‌می‌رود.

3- Horsten Sell
4- Brookfield

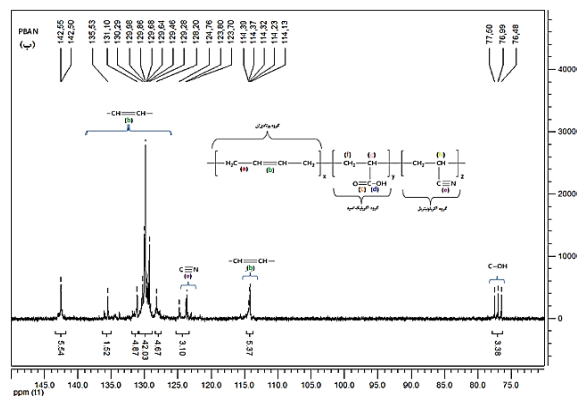
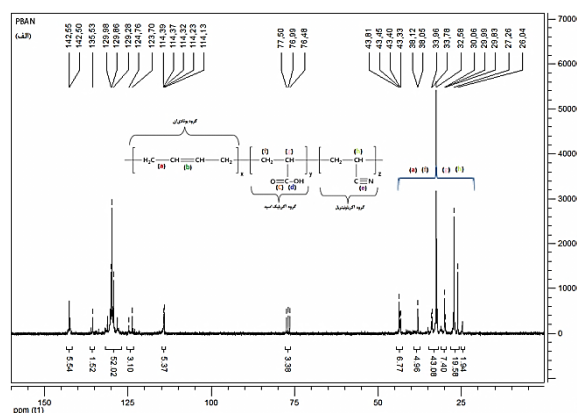
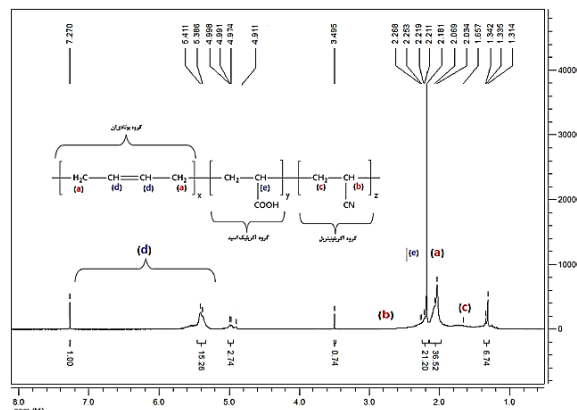
1- Dow
2- Huntsman

۲-۳- بررسی سینتیک پخت PBAN با عوامل پخت اپوکسی دو عاملی

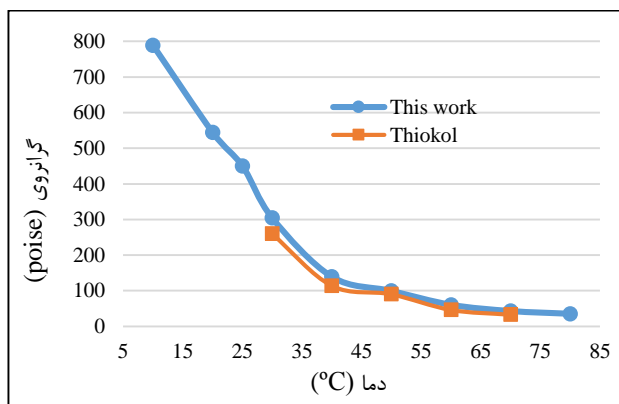
یکی از عوامل پختی که برای اثر تعداد عاملیت عامل پخت بر سینتیک پخت استفاده شد عامل پخت اپوکسی دو عاملی DER 331 بود که نمونه‌های حاصل بعد از اختلاط دارای پیک‌هایی از پیش‌پلیمر و عامل پخت در طیف FT-IR بودند. طیف‌های FT-IR گرفته شده از نمونه‌های پیش‌پلیمر PBAN در حال پخت با عامل پخت اپوکسی دو عاملی DER 331 برای هر نمونه حدود ۱۶ طیف FT-IR بوده که در شکل (۳) نشان داده شده است، در این شکل پیک‌های مربوط به حلقه اپوکسی و گروه آکرلیک اسید مورد توجه است. با بررسی طیف به دست آمده، انبساط پیوند C-O-C حلقه اپوکسی و انبساط CH حلقه اپوکسی به ترتیب در عدد موج 3075 cm^{-1} و 835 cm^{-1} از خود جذب نشان داده‌اند. پیک جذبی $\text{C}=\text{O}$ مربوط به کربوکسیل گروه آکرلیک اسید در عدد موج 1710 cm^{-1} و پیک جذبی OH- مربوط به کربوکسیل گروه آکرلیک اسید با یک جذبی پهن در محدوده عدد موج 3450 cm^{-1} مشاهده شد. در طیف‌های بعدی با گذشت زمان پخت، پیک‌های جذبی مربوط به C-O-C و CH به حلقه اپوکسی در عدد موج 835 cm^{-1} و 3075 cm^{-1} و پیک $\text{C}=\text{O}$ گروه آکرلیک اسید عدد موج 1710 cm^{-1} کاهش و پیک‌های مربوط به جذب C-O-C و $\text{C}=\text{O}$ گروه استری و CH آلیفاتیک افزایش می‌یابد همچنین تا جایی که در نهایت پیک جذبی حلقه اپوکسی از بین می‌رود. در صورتی که پیک‌های جدیدی که ناشی از به وجود آمدن استر و عامل OH- الکی شروع به افزایش می‌کنند. این پیک‌ها به ترتیب با افزایش جذب $\text{C}=\text{O}$ مربوط به استر در عدد موج 1735 cm^{-1} و پیک C-O-C استر در عدد موج 970 cm^{-1} و عامل OH- الکی در محدوده عدد موج 3000 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} دارای یک جذبی پهن و قابل توجه است. بدین ترتیب با گذشت زمان پخت پیک‌های مربوط به تشکیل استر و CH آلیفاتیک افزایش و پیک‌های مربوط به آکرلیک اسید و عامل پخت اپوکسی دو عاملی کاهش می‌یابد. در این تغییرات بعد از سه هفته پخت، هنوز جذب کمی مربوط به C-O-C حلقه اپوکسی قابل مشاهده است که نشان از عدم اتمام واکنش پخت در شکل (۴) نشان داده شده است. برای مشاهده تغییرات پخت در طول زمان پخت در عدد موج‌های ذکر شده مقادیر به دست آمده در زمان‌های پخت استخراج شده است.



شکل ۴- مشخصات طیف‌های FT-IR مخلوط پیش‌پلیمر PBAN با عامل پخت دو عاملی DER 331 قبل و در حین پخت.

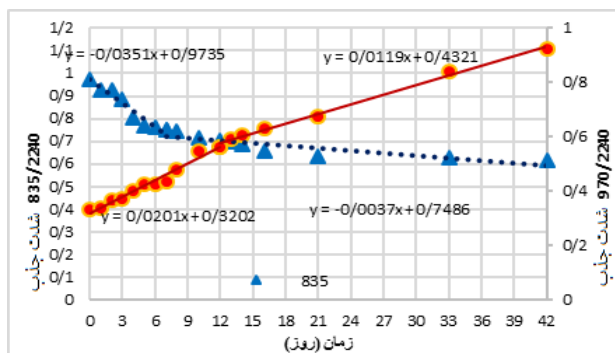


شکل ۲- طیف‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR پیش‌پلیمر PBAN.

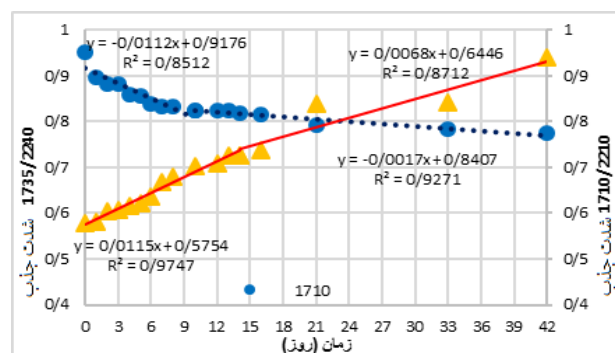


شکل ۳- مقایسه گرانروی اندازه‌گیری شده پیش‌پلیمر PBAN با نمونه تیوکل [۲۰].

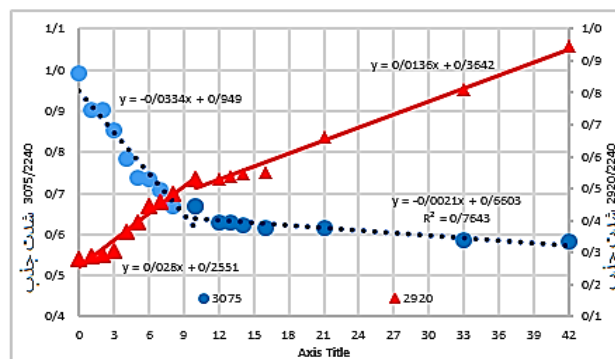
به شدت جذب پیک نیتریل $C\equiv N$ در عدد موج 2240 cm^{-1} برای عامل پخت دوعاملی طی زمان ۴۲ روزه پخت در شکل (۷) رسم شده است.



شکل ۵- نسبت شدت جذب کششی C-O-C حلقه اپوکسی در عدد موج 835 cm^{-1} و نسبت شدت جذب پیک C-O-C استر در عدد موج 970 cm^{-1} به شدت جذب پیک نیتریل $C\equiv N$ در عدد موج 2240 cm^{-1} برای عامل پخت اپوکسی دوعاملی DER 331.



شکل ۶- مطابق توضیحات شکل (۵) برای جذب کششی C=O آکرلیک اسید در عدد موج 1710 cm^{-1} و جذب C=O استر در عدد موج 1735 cm^{-1} .



شکل ۷- مطابق توضیحات شکل (۵) برای جذب کششی C-H حلقه اپوکسی در عدد موج 3075 cm^{-1} جذب C-H استر در عدد موج 2920 cm^{-1} .

این نمودار کاهش جذب کششی CH حلقه اپوکسی در عدد موج 3075 cm^{-1} و افزایش پیک جذب CH آلیفاتیک در عدد موج 2920 cm^{-1} را نشان می‌دهد. به طوری که در نمودار کاهش جذب متیلن حلقه اپوکسی در عدد موج 3075 cm^{-1} در ۱۰ روز اول دارای سرعت

۳-۲-۱- بررسی روند کاهش C-O-C حلقه اپوکسی در حین واکنش پخت با عامل پخت اپوکسی دو عاملی

برای عامل پخت اپوکسی دوعاملی تغییرات شدت جذب کششی C-O-C حلقه اپوکسی در حین واکنش پخت در عدد موج 835 cm^{-1} و تغییرات شدت جذب پیک C-O-C استر در عدد موج 970 cm^{-1} هر دو نرمال شده نسبت به شدت جذب پیک شاخص نیتریل $C\equiv N$ در عدد موج 2240 cm^{-1} طی زمان ۴۲ روزه پخت، در شکل (۵) رسم شده است. با توجه به شکل کاهش جذب کششی C-O-C حلقه اپوکسی در شش روز اول بسیار بیشتر از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب $-0/0351$ در صورتی که روزهای بعد دارای شیب $0/0119$ است. این نشان می‌دهد که سرعت انجام واکنش در شش روز اول تقریباً ۱۰ برابر مدت زمان بعد از آن است. از طرفی افزایش جذب C-O-C استری در دوازده روز اول دارای سرعت بیشتری از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب $0/0037$ در صورتی که روزهای بعد دارای شیب $0/0119$ است. این نتایج نشان می‌دهند که تشکیل گروه استری در شش روز اول سریع‌تر از (تقریباً ۲ برابر) زمان بعد از آن است.

۳-۲-۲- بررسی روند کاهش C=O آکرلیک اسید در حین پخت با عامل پخت اپوکسی دو عاملی

در شکل (۶) تغییرات شدت جذب C=O آکرلیک اسید در عدد موج 1735 cm^{-1} و تغییرات شدت جذب پیک C=O استر در عدد موج 1710 cm^{-1} هر دو نرمال شده نسبت به شدت جذب پیک شاخص نیتریل $C\equiv N$ در عدد موج 2240 cm^{-1} برای عامل پخت دوعاملی طی زمان ۴۲ روزه پخت رسم شده است. این نمودار کاهش کششی C=O آکرلیک اسید در عدد موج 1710 cm^{-1} و افزایش پیک جذب C=O استر در عدد موج 1735 cm^{-1} را نشان داده است. با توجه به شکل کاهش جذب کششی C=O آکرلیک اسید در ۱۰ روز اول دارای سرعت واکنش بیشتر از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب $-0/0112$ در صورتی که روزهای بعد دارای شیب $0/0068$ است. این نشان می‌دهد که سرعت انجام واکنش در ۱۰ روز اول تقریباً ۸ برابر مدت زمان بعد از آن است. از طرفی افزایش جذب C=O استری در ۲۱ روز اول دارای سرعت بیشتر از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب $0/0017$ در صورتی که روزهای بعد دارای شیب $0/0119$ است. این نشان می‌دهد که سرعت انجام واکنش در ۱۴ روز اول تقریباً ۳ برابر مدت زمان بعد از آن است.

۳-۲-۳- بررسی روند کاهش CH حلقه اپوکسی در حین پخت با عامل پخت اپوکسی دو عاملی

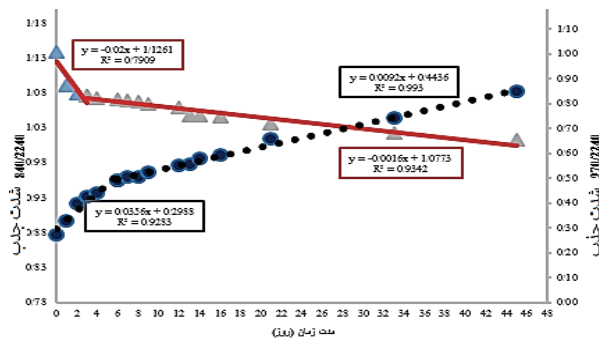
تغییرات نسبت شدت جذب کششی CH حلقه اپوکسی در عدد موج 3075 cm^{-1} و نسبت شدت جذب CH آلیفاتیک در عدد موج 2920 cm^{-1}

استری شدن افزایش و پیک‌های مربوط به آکرلیک اسید و عامل پخت اپوکسی کاهش و در نهایت بعضی ناپدید می‌شوند. برای مشاهده تغییرات پخت در طول زمان پخت در عدد موج‌های ذکر شده مقادیر به دست آمده در زمان‌های پخت استخراج و نسبت به پیک شاخص $(C\equiv N)$ مربوط به آکریلونیتریل پیش پلیمر PBAN مقایسه و نمودارهای مربوطه رسم و بررسی شده که در ادامه اشاره می‌شود.

۳-۳-۱- بررسی روند کاهش C-O-C حلقه اپوکسی در حین پخت با عامل پخت اپوکسی سه عاملی

نسبت شدت جذب پیک مربوطه به شدت پیک شاخص به صورت دو زوج متناظر در نمودارهای کاهش و افزایش پیک بر حسب زمان در یک نمودار شکل (۹) رسم شده است که این نمودارها تغییر فرآیند پخت در زمان مربوطه را نشان می‌دهد.

نمودار شکل (۹) کاهش نسبت شدت جذب کششی C-O-C حلقه اپوکسی در عدد موج 840 cm^{-1} و افزایش نسبت شدت جذب C-O-C استر در عدد موج 970 cm^{-1} را نشان می‌دهد. با توجه به کاهش جذب کششی C-O-C حلقه اپوکسی در سه روز اول، سرعت واکنش خیلی بیشتر از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب -0.02 در صورتی که بعد از آن دارای شیب -0.0016 است. این نشان می‌دهد که نسبت شدت زمان انجام واکنش در سه روز اول تقریباً ۱۳ برابر مدت زمان بعد است. از طرفی افزایش جذب C-O-C استری در سه روز اول، سرعت واکنش خیلی بیشتر از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب 0.0316 در صورتی که روزهای بعد دارای شیب 0.0092 است. این نشان می‌دهد که سرعت انجام واکنش در سه روز اول تقریباً ۵ برابر مدت زمان بعد از آن است. بنابراین با توجه به سازوکار واکنش می‌توان نتیجه گرفت که بیشتر واکنش در سه روز اول برای حمله اکسیژن اسیدی به حلقه اپوکسی انجام گرفته و حلقه اپوکسی باز شده است و سرعت واکنش در روزهای بعد خیلی کند بوده است. تشکیل استر با افزایش جذب C-O-C در سه روز اول سریع‌تر از زمان باقیمانده در روزهای بعد بوده است.

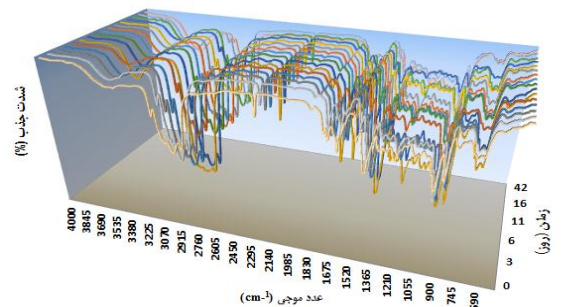


شکل ۹- نسبت شدت جذب کششی C-O-C حلقه اپوکسی در عدد موج 840 cm^{-1} و نسبت شدت جذب پیک C-O-C استر در عدد موج 970 cm^{-1} به شدت جذب پیک نیتریل $C\equiv N$ در عدد موج 2240 cm^{-1} برای عامل پخت اپوکسی سه عاملی LY 5052.

واکنش بیشتر از روزهای بعد بوده است شیب منحنی به ترتیب -0.0334 و -0.019 است. بنابراین نسبت سرعت واکنش در این ده روز حدود ۱۸ برابر روزهای بعد است که بالا بودن سرعت واکنش کامل شدن واکنش بین اسید و اپوکسی است. از طرفی افزایش جذب CH آلیفاتیک در عدد موج 2920 cm^{-1} در ۱۰ روز اول بیشتر از روزهای بعد بوده و از شیب تندتری برخوردار است که شیب منحنی‌ها به ترتیب 0.028 و 0.127 است. و این نشان دهنده بیشتر بودن نسبت سرعت واکنش در ده روز اول نسبت به مرحله دوم (حدود ۲ برابر) است.

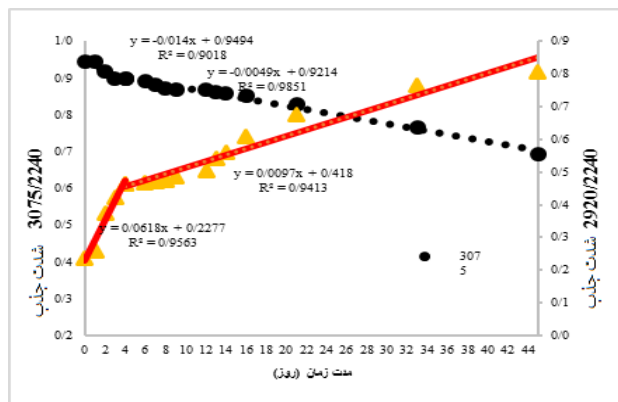
۳-۳-۳- بررسی سینتیک پخت PBAN با عامل پخت اپوکسی سه عاملی

طیف‌های FT-IR گرفته شده از نمونه‌های پیش پلیمر PBAN در حال پخت با عامل پخت اپوکسی سه عاملی LY 5052 برای هر نمونه حدود ۱۶ طیف FT-IR بوده که در شکل (۷) نشان داده شده است در این شکل پیک‌های مربوط به انبساط C-O-C حلقه اپوکسی در عدد موج 840 cm^{-1} و انبساط C-H حلقه اپوکسی در عدد موج 3075 cm^{-1} از خود جذب نشان داده‌اند. همچنین پیک‌های C=O و C-O مربوط به کربوکسیل گروه آکرلیک اسید به ترتیب در عدد موج 1710 cm^{-1} و 1310 cm^{-1} و پیک جذب OH گروه آکرلیک اسید به صورت پهن در محدوده عدد موج 3445 cm^{-1} مشاهده می‌شود (شکل ۸). با توجه به سازوکار پخت و بررسی طیف‌ها این تغییرات در فرآیند پخت به طور کامل مشهود است.



شکل ۸- مقایسه طیف‌های FT-IR پیش پلیمر PBAN با عامل پخت اپوکسی سه عاملی (LY 5052) قبل از پخت و در حین پخت در دمای 80°C .

همان گونه که در شکل (۸) مشخص است، تغییرات عامل پخت با حذف جذب کششی حلقه اپوکسی در عدد موج 840 cm^{-1} ، کاهش جذب CH مربوط به حلقه اپوکسی در عدد موج 3075 cm^{-1} ، از طرفی افزایش جذب در عدد موج 2920 cm^{-1} مربوط به CH_2 آلیفاتیک (متصل به اکسیژن) استر اتفاق می‌افتد و همچنین در پیش پلیمر با کاهش جذب $C=O$ آکرلیک اسید در 1710 cm^{-1} قابل توجه است. با تشکیل استر و OH الکلی یک سری پیک جذبی جدید به وجود می‌آید که می‌توان به افزایش پیک‌های جذب C=O و C-O-C استر به ترتیب در عدد موج 1735 cm^{-1} و 970 cm^{-1} اشاره کرد. از طرفی با تشکیل OH الکلی در محدوده عدد موج $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ افزایش جذب OH به طور کامل مشهود است. بدین ترتیب با گذشت زمان پخت پیک‌های مربوط



شکل ۱۱- نسبت شدت جذب کششی C-H حلقه اپوکسی در عدد موج 3075 cm^{-1} و نسبت شدت جذب پیک C-H استر در عدد موج 2920 cm^{-1} .

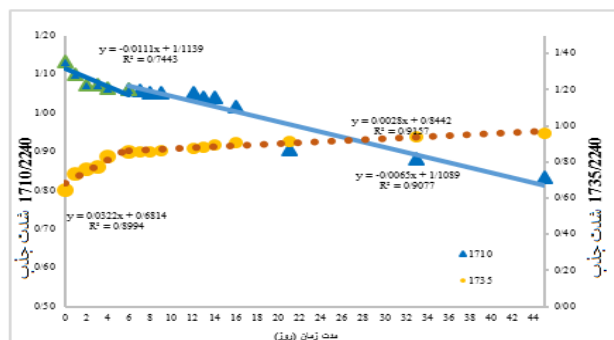
در نمودار کاهش جذب متیلن حلقه اپوکسی در عدد موج 3075 cm^{-1} در چهار روز اول دارای سرعت واکنش بیشتر از روزهای بعد بوده است و از طرفی افزایش جذب متیلن آلیفاتیک در عدد موج 2920 cm^{-1} در چهار روز اول خیلی بیشتر از روزهای بعد بوده و از شیب تندتری برخوردار است که نشان دهنده بیشتر بودن سرعت واکنش است. با توجه به کاهش جذب کششی CH_2 حلقه اپوکسی در چهار روز اول سرعت واکنش بیشتر از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب 0.0049 در صورتی که روزهای بعد دارای شیب 0.014 است. از طرفی افزایش جذب CH_2 استر در چهار روز اول سرعت واکنش خیلی بیشتر از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب 0.0618 در صورتی که روزهای بعد دارای شیب 0.0097 است.

۴-۳- مقایسه اثر تعداد عاملیت عامل پخت اپوکسی آروماتیک بر فرآیند پخت پیش‌پلیمر PBAN

در مقایسه طیف‌ها و ظاهر نمونه‌ها در جدول (۲) مشاهده شد که سرعت ژل شدن و سرعت پخت پیش‌پلیمر PBAN با عامل پخت اپوکسی دوعاملی DER 331 از پخت پیش‌پلیمر PBAN با عامل پخت اپوکسی سه عاملی LY 5052 در شرایط یکسان از سرعت کمتری برخوردار است. زیرا در مدت زمان مساوی در طیف عامل پخت دوعاملی DER 331 پیک جذب C-O-C حلقه اپوکسی هنوز قابل مشاهده است در صورتی که در عامل پخت سه عاملی LY 5052، اثری از پیک جذب C-O-C حلقه اپوکسی به صورت شاخص وجود ندارد. مقایسه سینتیک پخت پیش‌پلیمر PBAN با عامل پخت اپوکسی آروماتیک مشخص است که مدت زمان پخت برای اپوکسی سه عاملی LY 5052 در حدود ۳-۶ روز بوده در صورتی که برای عامل پخت DER 331 دوعاملی در حدود ۷-۱۲ روز است که این خود نشان از تأثیر تعداد عاملیت بر سرعت واکنش پخت پیش‌پلیمر PBAN دارد.

۳-۳-۲- بررسی روند کاهش $\text{C}=\text{O}$ آکرلیک اسید در حین پخت با عامل پخت اپوکسی سه عاملی

نمودار کاهش جذب کششی $\text{C}=\text{O}$ آکرلیک اسید در عدد موج 1710 cm^{-1} و افزایش پیک جذب $\text{C}=\text{O}$ استر در عدد موج 1735 cm^{-1} در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۱۰- نسبت شدت جذب کششی $\text{C}=\text{O}$ آکرلیک اسید در عدد موج 1710 cm^{-1} و نسبت شدت جذب پیک $\text{C}=\text{O}$ استر در عدد موج 1735 cm^{-1} .

با توجه به شکل کاهش جذب کششی $\text{C}=\text{O}$ آکرلیک اسید در شش روز اول، سرعت واکنش بیشتر از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب 0.011 در صورتی که روزهای بعد دارای شیب 0.0065 است. از طرفی افزایش جذب $\text{C}=\text{O}$ استری در شش روز اول، سرعت واکنش خیلی بیشتر از روزهای بعد بوده به طوری که منحنی دارای شیب 0.0028 در صورتی که روزهای بعد دارای شیب 0.0322 است. با توجه به سازوکار واکنش می‌توان چنین نتیجه گرفت که در مرحله اول که OH اسید به حلقه اپوکسی حمله کرده و غلظت اسید بیشتر است سرعت واکنش سریع‌تر بوده اما با گذشت زمان غلظت کاهش و سرعت کندتر می‌شود. سرعت واکنش برای کاهش $\text{C}=\text{O}$ اسید در شش روز اول حدود ۲ برابر مدت زمان بعد بوده است. برای تشکیل استر این اتفاق با افزایش جذب $\text{C}=\text{O}$ در شش روز اول حدوداً با نسبت شیب ۱۲ برابر نسبت شیب به مدت زمان باقیمانده انجام می‌پذیرد. با توجه به سازوکار واکنش که ابتدا اکسیژن اسیدی به کربن حلقه اپوکسی متصل می‌شود و در مرحله بعد پروتون منتقل می‌شود مدت زمان این دو پیک نسبت به پیک شکل (۱۰) شش روز است که این خود دلیل مرحله دوم واکنش یعنی انتقال H اسید به O اپوکسی و تشکیل OH الکی و استر و یا تکمیل پخت است.

۳-۳-۳- بررسی روند کاهش CH_2 حلقه اپوکسی در حین پخت با عامل پخت اپوکسی سه عاملی

روند کاهش جذب کششی CH_2 حلقه اپوکسی در عدد موج 3075 cm^{-1} و افزایش پیک جذب CH_2 استر در عدد موج 2920 cm^{-1} در شکل (۱۱) نشان داده شده است.

جدول ۲- مقایسه مدت زمان پخت تعداد عاملیت پخت بر حسب پیک‌های جذبی.

تشکیل استر		حذف اسید	حذف اپوکسی		نوع جذب	عدد موج (cm ⁻¹)	سرعت مرحله اول پخت	زمان تغییر مرحله پخت (روز)	سرعت مرحله دوم پخت	سرعت مرحله اول پخت	زمان تغییر مرحله پخت (روز)	سرعت مرحله دوم پخت
CH	C=O	C-O	C=O	CH حلقه	C-O-C							
استری	استری	استری	اسید	اپوکسی	حلقه اپوکسی	۸۳۵-۸۴۰	۰/۰۳۳۴	۰/۰۱۱۲	۰/۰۳۳۴	۰/۰۳۵۱	۰/۰۳۳۴	۰/۰۳۳۴
۲۹۲۰	۱۷۳۵	۹۷۰	۱۷۱۰	۳۰۷۵	۸۳۵-۸۴۰	۰/۰۲۸	۰/۰۱۱۵	۰/۰۲۰۱	۰/۰۳۳۴	۰/۰۳۵۱	۰/۰۳۳۴	۰/۰۳۳۴
۰/۰۲۸	۰/۰۱۱۵	۰/۰۲۰۱	۰/۰۱۱۲	۰/۰۳۳۴	۰/۰۳۵۱	سرعت مرحله اول پخت	۰/۰۲۸	۰/۰۱۱۵	۰/۰۲۰۱	۰/۰۳۳۴	۰/۰۳۵۱	۰/۰۳۳۴
۱۰	۱۲	۱۲	۱۰	۱۰	۷	زمان تغییر مرحله پخت (روز)	۱۰	۱۲	۱۲	۷	۱۰	۱۲
۰/۰۱۲۷	۰/۰۰۷۶	۰/۰۱۱۴	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳۷	سرعت مرحله دوم پخت	۰/۰۱۲۷	۰/۰۰۷۶	۰/۰۱۱۴	۰/۰۰۳۷	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳۷
۰/۰۱۴	۰/۰۳۲۲	۰/۰۳۶	۰/۰۱۱۱	۰/۰۶۱۸	۰/۰۲	سرعت مرحله اول پخت	۰/۰۱۴	۰/۰۳۲۲	۰/۰۳۶	۰/۰۲	۰/۰۶۱۸	۰/۰۲
۴	۶	۵	۶	۴	۳	زمان تغییر مرحله پخت (روز)	۴	۶	۵	۳	۶	۴
۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۹۲	۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۹۷	۰/۰۰۱۶	سرعت مرحله دوم پخت	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۹۲	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۹۷

in The United States"; Proc. of 33rd Joint Propulsion Conf. and Exhibit, 1997, 3137-41.

۴- نتیجه‌گیری

- [6] Dokhan, A.; Price, E.; Seitzman, J.; Sigman, R. "Combustion Mechanisms of Bimodal and Ultra-Fine Al In AP Solid Propellants"; Proc. of 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. & Exhibit, 2002, 4173-87.
- [7] Hunley, J. "The History of Solid-Propellant Rocketry - What We Do And Do Not Know"; Proc. of 35th AIAA, ASME, SAE, ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit, 1999, 20-23.
- [8] Agrawal, J. P.; Gupta, D. C.; Chouk, M. P.; Khare, Y. "Liquid Rubber Epoxy Blends For Inhibition of Composite Propellants"; Propell., Explos., Pyrotech. 1993, 18, 155-160.
- [9] Davenas, A. "Development of Modern Solid Propellants"; J. Propul. Power 2003, 19, 1108-1128.
- [10] Zeledon, A. R.; Peck, M. A. "Electrolysis Propulsion For Cubesat-Scale Spacecraft"; Proc. of AIAA SPACE 2011 Conf. & Exposition 2011, 7134-40.
- [11] Ang, H. G.; Sreekumar, P. "Energetic Polymers"; John Wiley & Sons: Singapore, 2012.
- [12] Sell, T.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. "Thermal Decomposition Kinetics of PBAN-Binder and Composite Solid Rocket Propellants"; Combust. Flame 1999, 119, 174-181.
- [13] Yadav, R.; Srivastava, D. "Synthesis and Properties of Cardanol-Based Epoxidized Novolac Resins Modified With Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile Copolymer"; J. Appl. Polym. Sci. 2009, 114, 1670-1681.
- [14] Garg, M. S.; Srivastava, K.; Srivastava, D. "Physical and Chemical Toughening of Cardanol-Based Vinyl Ester Resin Using CTBN: A Study on Spectral, Thermal and Morphological Characteristics"; Prog. Org. Coat. 2015, 78, 307-317.
- [15] Tripathi, G.; Srivastava, D. "Effect of Carboxyl-Terminated Poly (Butadiene-Co-Acrylonitrile) (CTBN) Concentration On Thermal And Mechanical Properties Of Binary Blends of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) Epoxy Resin"; Mater. Sci. Eng. 2007, 443, 262-269.
- [16] Dehghan, A.; Zohuriaan-Mehr, M. J.; Salimi, A. "Rapid Preparation of Epoxy Acrylate-Clay Nanocomposite: Simultaneous Acrylation/Nanoclay Dispersion Under Ultrasonication"; Prog. Org. Coat. 2017, 108, 44-50.

با توجه به مقایسه دو نوع عامل پخت اپوکسی برای پیش‌پلیمر PBAN، سرعت واکنش پخت و زمان پخت با عامل پخت اپوکسی نووالاک LY 5052 بیشتر بوده و این واکنش پخت در مدت ۳ الی ۶ روز و به‌طور کامل در مدت ۱۲ روز انجام می‌پذیرد. در صورتی که برای پخت پیش‌پلیمر PBAN با عامل پخت اپوکسی دو عاملی DER 331 حدود ۷ الی ۱۲ روز و واکنش کامل پخت تا ۲۱ روز طول می‌کشد. بنابراین عامل پخت سه عاملی به علت در دسترس بودن تعداد عاملیت شیمیایی بیشتر با پیش‌پلیمر PBAN دارای سرعت واکنش بیشتر و در نهایت زمان پخت کمتر است. هر عامل پخت در نمونه سه عاملی دارای امکان اتصال در سه موقعیت بوده و این باعث افزایش سرعت واکنش آن است. با توجه به اینکه اکی‌والان اسیدی نمونه پیش‌پلیمر مورد استفاده در این تحقیق به علت سنتزی بودن دارای مقدار حدود نصف اکی‌والان اسیدی نمونه‌های مورد استفاده دیگر بود مدت زمان پخت طولانی‌تر از مقالات موجود است.

مراجع

- [1] Jain, S. R. "Solid Propellant Binders"; J. Sci. Ind. Res. 2002, 61, 899-911.
- [2] Kunst, S. R.; Rossa, V.; Ribeiro, H.; Cardoso, P.; Menezes, T. L.; Fraga, D. "UV Curing Paint on Hybrid Films Modified With Plasticizer Diisodecyl Adipate Applied on Tinplate: The Effects of Curing Temperature and The Double Layer"; Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 19216-19227.
- [3] Scortia, T. N.; Cutforth, H. G. "Solid Propellant Selection and Characterization"; National Aeronautics and Space Administration, 1971.
- [4] Sumrall, J. P.; Creech, S. "Update on The Ares V To Support Heavy Lift For US Space Exploration Policy"; Acta Astronaut. 2010, 66, 1133-1145.
- [5] Moore, T. L. "Assessment of HTPB and PBAN Propellant Usage

- [20] Bhagawan, S.S.; Prabhakaran, N.; Rao, S.S.; Ninan, K.N. "Viscoelastic Behaviour of Solid Propellants Based on Various Polymeric Binders"; Def. Sci. J. 1995, 45, 17-23.
- [21] Rao, M. R.; Sebastian, T. V.; Radhakrishnan, T. S.; Ravindran, P. V. "Correlation of Binder Mechanical Properties With Microstructure For Poly (Butadiene–Acrylonitrile–Methacrylic Acid) Terpolymer: ^{13}C -NMR and Pyrolysis-GC Studies"; J. Appl. Polym. Sci. 1991, 42, 753–766.
- [17] Thiokol, "Specific. TS10179C"; 1998. Radhakrishnan, T. S.; Rao, M. R. "Thermo-Oxidative Degradation of Polybutadiene Binders"; Propell., Explos., Pyrotech. 1995, 2032–35.
- [18] Rao, M. R.; Radhakrishnan, T. S. "Thermal Degradation of Functionally Terminated Polybutadienes: Pyrolysis Gas Chromatography and Thermogravimetric Studies"; J. Appl. Polym. Sci. 1990, 41, 2251–2263.
- [19] Tokui, H.; Yamazaki, K. "On the Elastomers Derived From Polybutadiene-Acrylic Acid-Acrylonitrile Terpolymer as A Fuel Binder"; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1967, 40, 2177-2181.