Archive of SID

مجله علمی- پژوهشی "مواد پرانرژی"
سال چهاردهم، شماره ۲، شماره پیاپی ۴۲، تابستان ۹۸: ص ۱۱۸-۱۱۱

بررسی اثر عوامل پخت دوگانه و سه‌گانه بر عمر کاربری سامانه بایندر بر پایه HTPB

هادی محمدتقی نژاد[۱]، عباس کبریت چی[۲*]، سید محمدرضا نیازی[۳]، جهانبخش ممبینی[۴]
۱ ۳و ۴- کارشناس ارشد، ۲- دکترا دانشگاه جامع امام حسین (ع)
(تاریخ وصول: ۹۸/۳/۱۲، تاریخ پذیرش: ۹۸/۶/۱۷)

چکیده

هدف این پژوهش بررسی اثر عوامل پخت دوگانه و سه‌گانه بر عمر کاربری سامانه بایندر بر پایه HTPB با استفاده از عوامل پخت با واکنش‌پذیری کمتر، مانند IPDI و HDI همراه با TDI می‌باشد. در ابتدا سرعت واکنش پلیمریزاسیون در حضور هر یک از عوامل پخت TDI، IPDI و HDI به‌تنهایی با استفاده از روش رئولوژیکی در دمای ۶۰ °C بررسی شد که رفتار دو مرحله‌ای سینتیک پخت (برای TDI و IPDI) مشاهده شد. اندازه‌گیری عمر کاربری بایندرها با سامانه پخت دوگانه TDI:IPDI و TDI:HDI با نسبت ۳:۱، به ترتیب عمرهای کاربری ۲۸۵ دقیقه (حدود ۱۲٪ افزایش نسبت به سامانه TDI یگانه) و ۱۹۵ دقیقه (حدود ۲۴٪ کاهش نسبت به سامانه TDI یگانه) را نشان داد. نکته مهم کاهش خلاف انتظار عمر کاربری بایندر با سامانه پخت دوگانه TDI-HDI است که شاید بتوان بر این مبنا به HDI نقش کاتالیزوری نسبت داد. در ادامه به بایندر با سامانه پخت دوگانه TDI-IPDI (با عمر کاربری ۲۸۵ دقیقه) عامل پخت سوم HDI اضافه شد. عمر کاربری بایندر با سامانه پخت سه‌گانه TDI-IPDI-HDI با ۱۵ دقیقه کاهش به ۲۷۰ دقیقه رسید که می‌تواند تأیید مجددی بر نقش کاتالیزوری HDI در پلیمریزاسیون باشد.

واژه‌های کلیدی: عوامل پخت دوگانه و سه گانه، سامانه بایندر، عمر کاربری و افزایش ویسکوزیته.

Investigation of the Effect of Binary and Tertiary Curing Agents on Pot Life of Binder System Based on HTPB

H. Mohammadtaghi Nejad, A. Kebritchi*, S. M. R. Niazi, J. Mombini
Imam Hossein Comprehensive University
(Received:6 /2/2019, Accepted:9 /8/2019)

Abstract

The aim of this research was to investigate the effect of binary and tertiary curing agents on pot life of binder system based on HTPB using less reactive ones such as IPDI and HDI in combination with TDI. Polymerization rate in the presence of each of TDI, IPDI and HDI was individually studied using rheological method at 60 °C, where a two-step kinetic behavior (for TDI and IPDI) was observed. Measuring the pot life of binders using binary curing agent systems such as TDI:IPDI and TDI:HDI with 1:3 ratio, showed pot lives of 285 min (about 12% increase in comparison to single TDI system) and 195 min (about 24% decrease in comparison to single TDI system), respectively. The important point was abnormal decrease in pot life for binder system usnig TDI-IPDI binary curing agent, which can be related to catalytic role to HDI. In continuous, HDI was added to TDI-IPDI binary curing system (with pot life of 285 min). The pot life of TDI-IPDI-HDI tertiary curing system reached to 270 min (15 min decrease), which can emphasize again the catalytic role of HDI in the polymerization reaction.

Keywords: Binary and Tertiary Curing Agents, Casting, Chemorheology, Viscosity Build up.

* Corresponding Author E-mail: a.kebritchi@ippi.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

مطالعات انجام شده روی سامانه‌های بایندر[1] و پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه HTPB[2]، نشان می‌دهد دوغاب پیشرانه در انتهای فرآیند اختلاط باید دارای گرانروی مناسب برای ریخته‌گری با کیفیت داشته باشد. به همین دلیل بررسی عمر کاربری[3] دوغاب که به معنای مدت زمان موجود برای ریخته‌گری پیشرانه پس از اضافه کردن عامل پخت است، از منظر تولید و خواص نهایی اهمیت می‌یابد. افزایش عمر کاربری برای سامانه بایندر بر پایه HTPB جهت سهولت فرآیندپذیری و تولید گرین[4] با مقیاس بزرگ و یکنواخت ضروری می‌باشد. یکی از روش‌های افزایش عمر کاربری، استفاده از عوامل پخت با واکنش‌پذیری کمتر است[۳-۱]. عمر کاربری سامانه بایندر و پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB، از طریق آزمون افزایش گرانروی[5] در حین واکنش پخت و تخمین ثوابت سرعت ارزیابی می‌شود.

سامانه بایندر پلیمری مربوط به پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB معمولاً شامل رزین HTPB، نرم کننده DOS[6] و عامل پخت ایزوسیاناتی می‌باشد[۶-۴]. فرآیند اختلاط پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB در دو مرحله انجام می‌شود؛ در فاز پیش اختلاط تمام مواد تشکیل دهنده به جز عامل پخت در زمان مشخص مخلوط می‌شوند. در مرحله دوم که مرحله پایانی است، عامل پخت اضافه می‌شود. از آنجا که واکنش پخت پس از اضافه کردن عامل پخت به دوغاب پیشرانه آغاز می‌شود، عمر کاربری از این زمان محاسبه می‌شود[۷ و ۸].

در طول فرآیند پخت، افزایش وزن مولکولی در نتیجه افزایش رشد زنجیر پلیمر و شاخه‌دار شدن به دلیل حضور گروه عاملی به دلیل تری‌ال بالا دوعاملی هستند که بر افزایش ویسکوزیته نقش اساسی دارند. وجود دو ثابت سرعت متفاوت در یک واکنش، موجب جدایش و شکست در نمودار می‌شود؛ در نتیجه یک واکنش می‌تواند طی دو مرحله انجام شود که علت آن تفاوت در واکنش‌پذیری گروه عاملی (کنترل فرآیند سینتیکی) و افزایش متوسط ویسکوزیته است که باعث تأخیر در سرعت واکنش با توجه به کاهش آزادی در تحرک زنجیر می‌شود (کنترل فرآیند نفوذ) می‌باشد[۱، ۴ و ۹].

به دلیل اینکه HDI[7] ساختار مولکولی متقارنی دارد، جدایش و شکست در نمودار افزایش ویسکوزیته سامانه بایندر بر پایه آن ایجاد نمی‌شود؛ اما در TDI[8] و IPDI[9]، به دلیل ایزومری‌های مختلف در TDI و وجود NCO اولیه و ثانویه در IPDI، جدایش در نمودار افزایش ویسکوزیته سامانه بایندر بر پایه آن‌ها مشاهده می‌شود. در عامل پخت TDI واکنش‌پذیری o-NCO از p-NCO به دلیل ازدحام فضایی گروه متیل کمتر است. بنابراین کاهش گروه p-NCO در فاز اولیه واکنش پخت ممکن است بیشتر باعث غیر فعال کردن گروه o-NCO علاوه بر ممانعت فضایی آن شود. فرض بر این است، در ابتدا وقتی p-NCO واکنش می‌دهد، o-NCO وارد واکنش نمی‌شود؛ اما فرضیه دقیق‌تر این است که به هر دو ایزوسیانات به‌صورت رقابتی نگاه شود. نقش واکنش آهسته‌تر روی سرعت کلی ممکن است به تفاوت ثوابت سرعت در واکنش و نسبت جمعیتی آن‌ها بستگی داشته باشد. هر چه تفاوت بین سرعت دو نوع ایزوسیانات کمتر باشد، در مرحله دوم واکنش تأثیر مناسب‌تری دارد[۱۲-۱۰].

پژوهش‌های سکار[۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵] و همکاران، برای کنترل سرعت واکنش پلیمریزاسیون مرحله‌ای تشکیل پلی‌یورتان یا همان عمر کاربری سامانه بایندر و پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB، از طریق به‌کارگیری سامانه تک‌عامل پختی (یگانه)، دوعامل پختی (دوگانه) و سه عامل پختی (سه‌گانه) متشکل از TDI، IPDI و HDI انجام شد. سینتیک پخت دوغاب سامانه بایندر و پیشرانه از طریق آزمون افزایش گرانروی در حین واکنش پخت و تخمین ثوابت سرعت برای افزایش گرانروی مطالعه می‌شود. به‌طور کلی عمر کاربری دوغاب پیشرانه بر پایه HTPB که با TDI پخت می‌شود برای تولید گرین کوچک و متوسط مناسب است، اما زمانی که گرین با اندازه بزرگ مورد نیاز باشد، افزایش عمر کاربری اهمیت بیشتری می‌یابد[۱۳ و ۱۶].

سریع‌ترین راه‌حل را می‌توان، استفاده از عوامل پخت با واکنش‌پذیری پایین مانند IPDI دانست. در صورت عدم وجود کاتالیزور پخت، واکنش میان HTPB و IPDI آهسته است. اگر افزایش گرانروی بسیار آهسته باشد ممکن است باعث کلوخه شدن و توزیع غیر یکنواخت ذرات اکسید کننده در سراسر گرین شود. به‌کارگیری یک سامانه پخت دوگانه متشکل از TDI و IPDI در حل این مشکل مؤثر می‌باشد. در نتیجه یکی از متنوع‌ترین روش‌ها برای افزایش عمر کاربری دوغاب پیشرانه، استفاده از عامل پخت کمتر واکنش‌پذیر مانند IPDI به‌جای TDI می‌باشد. به‌طور کلی عمر کاربری برای سامانه بایندر و دوغاب پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB با عامل پخت TDI حدود ۴ تا ۵ ساعت و برای IPDI در همان حالت، ۱۲ تا ۱۶ ساعت است. با اضافه کردن IPDI در سامانه بایندر عامل پخت دوگانه فرآیند پخت در مرحله پیش‌ژل شدن آهسته می‌شود[۱۱، ۱۲ و ۱۷].

سرعت افزایش گرانروی برای سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI با نسبت‌های ۳:۱ کمتر از سامانه بایندر یگانه بر پایه TDI است. با فرض این‌که حد نهایی فرآیندپذیری (عمر کاربری) ۷۰۰ poise (۷۰۰۰۰ cP) باشد زمان نهایی برای رسیدن به عمر کاربری در دمای ۳۰°C برای سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI ۳۴۰ دقیقه و برای سامانه بایندر یگانه بر پایه TDI ۲۴۰ دقیقه گزارش شده است[۱، ۴، ۷ و ۱۸]. IPDI به دلیل واکنش‌پذیری کمتر، سمیت پایین‌تر و عمر کاربری طولانی‌تر، بر

1- Binder
2- Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB)
3- Pot Life
4- Grain
5- Viscosity Build Up
6- Dioctyl Sebasate
7- Hexamethylene-di-isocyanate
8- Toluene-di-isocyanate
9- Isophorone-di-isocyanate

www.SID.ir

Archive of SID

TDI ترجیح داده می‌شود؛ بنابراین روند جایگزینی TDI با سایر عوامل پخت در پیشرانه جامد مرکب در حال افزایش است ولی همچنان به دلیل مزایای TDI مانند خواص مکانیکی مناسب، TDI رایج‌ترین عامل پخت است. دمای پخت TDI به دلیل واکنش‌پذیری بالاتر آن نسبت به IPDI، پایین‌تر می‌باشد؛ بنابراین یک سامانه پخت دوگانه متشکل از دو عامل پخت با واکنش‌پذیری بالا و واکنش‌پذیری پایین برای غلبه بر مشکل پایین بودن عمر کاربری پیشرانه بر پایه TDI مورد توجه قرار گرفته است[۵، ۹ و ۱۰].

مطالعات پیشین نشان داد برای افزایش عمر کاربری پیشرانه بر پایه HTPB، استفاده از سامانه پخت دوگانه متشکل از TDI وIPDI رضایت‌بخش بوده است. داده‌های به‌دست آمده نشان می‌دهند، ترکیبات بر پایه عامل پخت دوگانه فوق با نسبت‌های مختلف، عمر کاربری ۸-۶ ساعت دارند[۱۹ و ۲۰].

یکی از اهداف این پژوهش بررسی پارامترهای سینتیکی و رئولوژیکی سامانه بایندر با استفاده از آزمون افزایش گرانروی در طول واکنش پخت می‌باشد. در پژوهش صورت گرفته روند افزایش گرانروی برای واکنش پلیمریزاسیون بین HTPB و عوامل پخت ایزوسیاناتی دوگانه و سه‌گانه در دمای ثابت مطالعه و نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل رفتار رئولوژی سامانه‌های بایندر آورده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد آزمایشگاهی

در این پژوهش از رزین پلی‌بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB) با متوسط وزن مولکولی ۳۰۹۰ g/mol، عدد هیدروکسیل ۳۸/۲ mg KOH/gr10^{-3} و گرانروی ۵/۲۵۶ Pa.S در دمای ۴۰°C، از نرم کننده دی‌اکتیل سباسات (DOS) با ۹۹/۴۶٪ استر و اسیدیته ۰/۰۳۶٪ و همچنین از عوامل پخت TDI با خلوص ۹۹٪ وزن مولکولی ۱۷۴/۱۴ gr/mol و چگالی ۱/۲۱ gr/cm^3، IPDI با وزن مولکولی ۲۲۲/۳ gr/mol و چگالی ۱/۰۶ gr/cm^3 و HDI با وزن مولکولی ۱۶۸/۲ gr/mol و چگالی ۱/۰۵ gr/cm^3 که توسط صنعت تهیه شدند، مورد استفاده قرار گرفت. فرمولاسیون سامانه بایندر شامل سه جزء رزین پلی‌بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB)، نرم کننده دی‌اکتیل سباسات (DOS) و عامل پخت با R= ۰/۹۳ می‌باشد.

۲-۲- دستگاه و روش انجام آزمون افزایش گرانروی

گرانروی سامانه بایندر با استفاده از دستگاه ویسکومتر دیجیتالی بروکفیلد مدل LVDV-II+P ساخت کشور ایالات متحده آمریکا توسط اسپیندل‌های شماره S۶۳ و S۶۴ در دمای ۶۰°C اندازه‌گیری شد. سپس مقادیر گرانروی خوانده شده در هر سرعت با شماره اسپیندل مربوطه و درصد گشتاور در آن دما ثبت شده است. بیشینه گرانروی با توجه به بالاترین درصد مقدار گشتاور خوانده شده در هر دما، ضریب اسپیندل مربوطه و سرعت چرخشی اسپیندل محاسبه شده است[۲۱].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر نوع عامل پخت (یگانه) بر عمر کاربری سامانه بایندر بر پایه HTPB

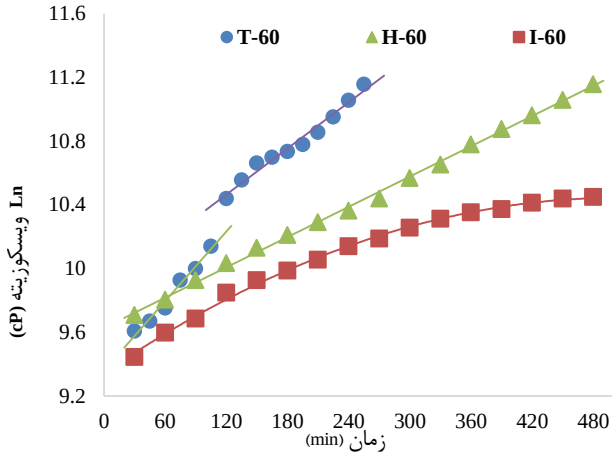
داده‌های آزمایشگاهی در تعیین رفتار رئولوژی و عمر کاربری سامانه بایندر در دمای ۶۰°C در جدول (۱) آورده شده است. با توجه به مراجع، مقادیر عمر کاربری برای سامانه بایندر بر پایه HTPB، cP ۷۰۰۰۰ (که Ln آن ۱۱/۱۵ می‌شود) در نظر گرفته شده است[۱، ۲ و ۷]. شکل (۱)، مقایسه تغییرات Ln گرانروی نسبت به زمان برای سامانه بایندر HTPB-TDI با سامانه بایندر HTPB-IPDI و HTPB-HDI در دمای ۶۰°C را نشان می‌دهد.

جدول ۱- تغییرات گرانروی سامانه بایندر با عوامل پخت یگانه در دمای ۶۰°C.

زمان (min)	گرانروی سامانه HTPB-TDI (cP)	گرانروی سامانه HTPB-HDI (cP)	گرانروی سامانه HTPB-IPDI (cP)
۳۰	۱۴۸۸۰	۱۶۴۵۷	۱۲۶۴۰
۶۰	۱۷۱۸۹	۱۸۱۰۳	۱۴۷۲۰
۹۰	۲۲۰۱۶	۲۰۴۸۰	۱۶۰۹۱
۱۲۰	۳۴۱۳۳	۲۲۷۸۴	۱۸۹۴۴
۱۵۰	۴۲۶۶۷	۲۵۰۸۸	۲۰۴۸۰
۱۸۰	۴۵۸۶۶	۲۷۲۰۰	۲۱۷۶۰
۲۱۰	۵۱۷۳۳	۲۹۴۴۰	۲۳۲۹۶
۲۴۰	۶۳۳۰۰	۳۱۶۸۰	۲۵۳۴۴
۲۵۵	۷۰۰۰۰	---	---
۲۷۰		۳۴۱۳۳	۲۶۵۶۰
۳۰۰		۳۸۸۲۶	۲۸۴۸۰
۳۳۰		۴۲۲۴۰	۳۰۰۸۰
۳۶۰		۴۸۰۰۰	۳۱۳۶۰
۳۹۰		۵۲۸۰۰	۳۲۰۰۰
۴۲۰		۵۷۶۰۰	۳۳۲۸۰
۴۵۰		۶۳۳۶۰	۳۴۱۳۳
۴۸۰		۷۰۰۰۰	۳۴۵۰۰
معادله سرعت واکنش	$\ln \eta = 0.0073\ t + 9.8776$ $R^2 = 0.9958$ $\ln \eta = 0.0048\ t + 9.7776$ $R^2 = 0.9753$	$\ln \eta = 0.0032\ t + 9.7336$ $R^2 = 0.9977$	$\ln \eta = 0.0022\ t + 9.6319$ $R^2 = 0.9828$

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱- مقایسه اثر نوع عامل پخت بر Ln گرانروی سامانه بایندر HTPB-TDI با HTPB-IPDI و HTPB-HDI در ۴۸۰ دقیقه- ۶۰°C.

با توجه به شکل (۱)، برای سامانه بایندر HTPB-TDI مرحله اول واکنش از EOM تا ۱۲۰ دقیقه و مرحله دوم واکنش از ۱۲۰ تا ۲۵۵ دقیقه می‌باشد. بنابراین یک نقطه جهش به دلیل انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم از ۱۰۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه مشاهده می‌شود. با توجه به نمودار، ثابت سرعت مرحله اول (K_1) ۰/۰۰۷۳ بوده و ثابت سرعت مرحله دوم (K_2) ۰/۰۰۴۸ است. ثابت سرعت افزایش گرانروی در مرحله اول، بیش از ۱/۵ برابر مرحله دوم است که علت این پدیده، واکنش‌پذیری بالاتر گروه p-NCO به دلیل نبود گروه متیل به‌عنوان عامل فضایی مزاحم است.

با توجه به شکل (۱) افزایش گرانروی برای سامانه HTPB-TDI، بعد از مدت ۲۵۵ دقیقه از ۱۴۸۸۰ cP در دقیقه ۳۰ به ۷۰۰۰۰ cP در دقیقه ۲۵۵ رسیده است. این امر حاکی از این است که سامانه بایندر HTPB-TDI در دمای ۶۰°C، در مدت ۲۵۵ دقیقه به عمر کاربری (۷۰۰۰۰ cP) می‌رسد. با توجه به شکل (۱) افزایش گرانروی برای سامانه بایندر HTPB-HDI، بعد از ۴۸۰ دقیقه از ۱۶۴۵۷ cP در دقیقه ۳۰ به ۷۰۰۰۰ cP در دقیقه ۴۸۰ رسیده است. این امر حاکی از این است که سامانه بایندر HTPB-HDI در دمای ۶۰°C به‌مدت ۴۸۰ دقیقه به عمر کاربری می‌رسد. همچنین با توجه به شکل (۱) افزایش گرانروی برای سامانه بایندر HTPB-IPDI بعد از ۴۸۰ دقیقه از ۱۲۶۴۰ cP در دقیقه ۳۰ به ۳۴۵۰۰ cP در دقیقه ۴۸۰ رسیده است. این امر حاکی از این است که سامانه بایندر HTPB-IPDI در دمای ۶۰°C، حتی در مدت ۴۸۰ دقیقه هم به عمر کاربری نمی‌رسد. با توجه به جدول (۲) کار انجام شده برای سامانه‌های یگانه در این پژوهش با مقالات تقریباً قابل تطبیق است.

جدول ۲- مقایسه اطلاعات مربوط به عمر کاربری سامانه‌های بایندر یگانه با مقالات.

مقایسه	دما °C	نسبت r	تعداد مراحل واکنش	K_1 $min^{-1}\times10^2$	K_2 $min^{-1}\times10^2$	عمر کاربری (min)	مراجع
HTPB-TDI این پژوهش	۶۰°C	۰/۹۳	دو مرحله	۰/۷۳	۰/۴۸	۲۷۵	---
HTPB-TDI مقالات	۳۰°C	۰/۹	دو مرحله	۰/۷۹	۰/۳۴	۳۵۰	[۱۷ ,۴ ,۱]
HTPB-IPDI این پژوهش	۶۰°C	۰/۹۳	یک مرحله	۰/۲۲	---	>۴۸۰	---
HTPB-IPDI مقالات	۴۰°C	۱	یک مرحله	۰/۱۹	---	>۴۸۰	[۱۷ ,۴ ,۱]
HTPB-HDI این پژوهش	۶۰°C	۰/۹۳	یک مرحله	۰/۳۲	---	>۴۸۰	---
HTPB-HDI مقالات	۳۰°C	۰/۹	یک مرحله	۰/۲	---	>۴۸۰	[۱۷ ,۴ ,۱]

www.SID.ir

Archive of SID

۳-۲- بررسی عمر کاربری سامانه بایندر دوعامل پختی (دوگانه)

۳-۲-۱- بررسی عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه HTPB-TDI-IPDI با نسبت ۳:۱

داده‌های آزمایشگاهی در تعیین رفتار رئولوژی و عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI با نسبت ۳:۱ در دمای ۶۰°C در جدول (۲) آورده شده است. با استفاده از این اطلاعات آزمایشگاهی، شکل (۲) برای بررسی تغییرات گرانروی رسم و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. TDI دارای دو نوع ایزوسیانات می‌باشد. در نتیجه انتظار است دو مرحله افزایش گرانروی در نمودار مشاهده شود. شکل (۲) روند تغییرات Ln گرانروی نسبت به زمان را برای سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI با نسبت ۳:۱ را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل (۲) افزایش گرانروی برای سامانه TDI-IPDI بعد از مدت ۲۸۵ دقیقه از ۱۶۴۵۷ cP در دقیقه ۳۰ به ۷۰۰۰۰ cP در دقیقه ۲۸۵ رسیده است. این امر حاکی از این است که سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI با نسبت ۳:۱، در دمای ۶۰°C درمدت ۲۸۵ دقیقه به عمر کاربری می‌رسد. برای سامانه فوق دو مرحله افزایش گرانروی مشاهده می‌شود. در مرحله اول واکنش از EOM تا ۱۰۵ دقیقه و مرحله دوم واکنش از ۱۰۵ تا ۲۸۵ دقیقه می‌باشد. بنابراین یک نقطه جهش به دلیل انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم از ۹۰ دقیقه به ۱۰۵ دقیقه مشاهده می‌شود. با توجه به شکل (۲)، ثابت سرعت مرحله اول (K1) ۰/۰۰۶۴ بوده و ثابت سرعت مرحله دوم (K2) ۰/۰۰۴۸ است. ثابت سرعت افزایش گرانروی در مرحله اول، بیش از ۱/۳ برابر مرحله دوم است که علت این پدیده، واکنش‌پذیری بالاتر گروه p-NCO در TDI است که به دلیل نبود گروه متیل به‌عنوان عامل فضایی مزاحم فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهد.

۳-۲-۲- بررسی عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه HTPB-TDI-HDI با نسبت ۳:۱

داده‌های آزمایشگاهی در تعیین رفتار رئولوژی و عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI با نسبت ۳:۱ در دمای ۶۰°C در جدول (۲) آورده شده است. با استفاده از این اطلاعات آزمایشگاهی، شکل (۲) برای بررسی تغییرات گرانروی رسم و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. با توجه به شکل (۲) افزایش گرانروی برای سامانه TDI-HDI بعد از مدت ۱۹۵ دقیقه از ۱۴۲۴۰ cP در دقیقه ۳۰ به ۷۰۰۰۰ cP در دقیقه ۱۹۵ رسیده است. این امر حاکی از این است که سامانه TDI-HDI با نسبت ۳:۱ در مدت ۱۹۵ دقیقه به عمر کاربری می‌رسد.

برای سامانه فوق دو مرحله افزایش گرانروی در نمودار مشاهده می‌شود. در مرحله اول واکنش از EOM تا ۱۲۰ دقیقه و مرحله دوم واکنش از ۱۲۰ تا ۱۹۵ دقیقه می‌باشد. بنابراین یک نقطه جهش به دلیل انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم از ۱۰۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه مشاهده می‌شود. با توجه به شکل (۲)، ثابت سرعت مرحله اول (K1) ۰/۰۱ بوده و ثابت سرعت مرحله دوم (K2) ۰/۰۰۷۲ است. ثابت سرعت افزایش گرانروی در مرحله اول، بیش از ۱/۴ برابر مرحله دوم است که علت این پدیده، واکنش‌پذیری بالاتر گروه p-NCO در TDI است.

نکته جالب و قابل توجه در مورد سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI با نسبت ۳:۱ این است که برخلاف پیش‌بینی‌ها عمر کاربری در سامانه فوق کاهش یافت، در صورتی که عمر کاربری سامانه بایندر بر پایه TDI، ۲۵۵ دقیقه و عمر کاربری سامانه بایندر بر پایه HDI ۴۸۰ دقیقه بود، در نتیجه می‌توان گفت تأثیر عامل پخت ثانویه HDI بر سامانه بایندر دوگانه تأثیر کاتالیزوری می‌باشد.

۳-۲-۳- بررسی عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه HTPB-IPDI-HDI با نسبت ۳:۱

داده‌های آزمایشگاهی در تعیین رفتار رئولوژی و عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه IPDI-HDI با نسبت ۳:۱ در دمای ۶۰°C در جدول (۲) آورده شده است. با استفاده از این اطلاعات آزمایشگاهی، شکل (۲) برای بررسی تغییرات گرانروی رسم و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. شکل (۲) روند تغییرات Ln گرانروی نسبت به زمان را برای سامانه بایندر دوگانه IPDI-HDI با نسبت ۳:۱ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۲) افزایش گرانروی برای سامانه IPDI-HDI بعد از مدت ۳۶۰ دقیقه از ۶۶۱۳ cP در دقیقه ۳۰ به ۲۸۴۸۰ cP در دقیقه ۳۶۰ رسیده است. این امر حاکی از این است که سامانه بایندر دوگانه IPDI-HDI با نسبت ۳:۱ در دمای ۶۰°C حتی در مدت ۳۶۰ دقیقه به عمر کاربری نمی‌رسد و برای رسیدن به عمر کاربری و پخت مطلوب نیاز به کاتالیست پخت دارد.

۳-۲-۴- مقایسه عمر کاربری سامانه‌های بایندر دوعامل پختی با یکدیگر

شکل (۲) مقایسه تغییرات Ln گرانروی نسبت به زمان را برای سامانه‌های بایندر TDI-IPDI، TDI-HDI و IPDI-HDI در دمای ۶۰°C با نسبت ۳:۱ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۲) و جدول (۳) مشاهده می‌شود، با افزایش زمان گرانروی سامانه بایندر بر پایه HTPB در حال افزایش است. این امر به دلیل تشکیل اتصالات عرضی و افزایش وزن مولکولی در نتیجه افزایش رشد زنجیر پلیمر به دلیل پخت سامانه بایندر بر پایه HTPB با عوامل پخت ذکر شده می‌باشد.

TDI دارای دو نوع ایزوسیانات می‌باشد در نتیجه دو مرحله افزایش گرانروی برای سامانه TDI-IPDI و TDI-HDI در نمودار مشاهده می‌شود. نقطه جهش به دلیل انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم برای TDI-IPDI از ۹۰ دقیقه به ۱۰۵ دقیقه مشاهده می‌شود؛ اما این نقطه جهش برای سامانه TDI-HDI از ۱۰۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه مشاهده می‌شود. با توجه به نمودار، ثابت سرعت مرحله اول و مرحله دوم برای سامانه TDI-HDI بیشتر از سامانه TDI-IPDI است. علت این امر واکنش‌پذیری بالاتر HDI نسبت به IPDI می‌باشد. عمر کاربری

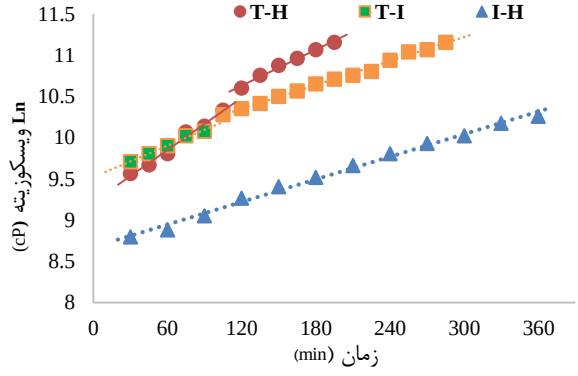
www.SID.ir

Archive of SID

سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI و TDI-IPDI به ترتیب ۱۹۵ و ۲۸۵ دقیقه می‌باشد و سامانه بایندر دوگانه IPDI-HDI به دلیل سرعت واکنش پخت پایین حتی بعد از ۳۶۰ دقیقه به عمر کاربری نمی‌رسد.

جدول ۳- تغییرات گرانروی سامانه بایندر با عوامل پخت دوگانه در دمای ۶۰°C.

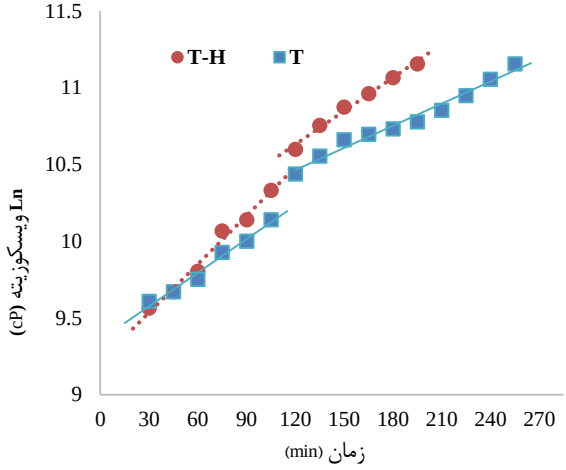
زمان (min)	گرانروی سامانه TDI-HDI (cP)	گرانروی سامانه TDI-IPDI (cP)	گرانروی سامانه IPDI-HDI (cP)
۳۰	۱۴۲۴۰	۱۶۴۵۷	۶۶۱۳
۴۵	۱۵۸۴۰	۱۸۱۰۳	۶۹۰۰
۶۰	۱۸۱۰۳	۱۹۹۶۸	۷۲۰۰
۷۵	۲۳۵۵۲	۲۲۵۲۸	۷۸۵۰
۹۰	۲۵۳۴۴	۲۳۸۰۸	۸۵۳۳
۱۰۵	۳۰۷۲۰	۲۹۱۲۰	۹۲۰۰
۱۲۰	۴۰۱۰۷	۳۱۳۶۰	۱۰۵۶۰
۱۳۵	۴۶۹۳۳	۳۳۲۸۰	۱۱۴۵۶
۱۵۰	۵۲۸۰۰	۳۶۲۶۶	۱۲۱۶۰
۱۶۵	۵۷۶۰۰	۳۸۸۲۷	۱۲۸۰۰
۱۸۰	۶۴۰۰۰	۴۲۲۴۰	۱۳۶۰۰
۱۹۵	۷۰۰۰۰	۴۴۸۰۰	۱۴۷۸۰
۲۱۰		۴۶۹۳۳	۱۵۶۸۰
۲۲۵		۴۹۰۶۶	۱۷۰۰۰
۲۴۰		۵۶۳۲۰	۱۸۱۰۳
۲۵۵		۶۲۰۸۰	۱۹۶۰۰
۲۷۰		۶۴۰۰۰	۲۰۴۸۰
۲۸۵		۷۰۰۰۰	۲۱۱۰۰
۳۰۰			۲۲۵۲۸
۳۳۰			۲۶۲۴۰
۳۶۰			۲۸۴۸۰
معادله سرعت واکنش	$Ln\ \eta = 0.01\ t + 9.8855$ $R^2 = 0.9912$ $Ln\ \eta = 0.0072\ t + 9.8271$ $R^2 = 0.9878$	$Ln\ \eta = 0.0064\ t + 9.8346$ $R^2 = 0.9870$ $Ln\ \eta = 0.0048\ t + 9.7826$ $R^2 = 0.9918$	$Ln\ \eta = 0.0046\ t + 9.8319$ $R^2 = 0.9828$



شکل ۲- مقایسه Ln گرانروی سامانه‌های بایندر دوگانه TDI-IPDI، TDI-HDI و IPDI-HDI با نسبت ۳:۱.

۳-۲-۵- مقایسه عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه HTPB-TDI-HDI با سامانه بایندر HTPB-TDI در دمای ۶۰°C

شکل (۳) مقایسه روند تغییرات Ln گرانروی نسبت به زمان، برای عمر کاربری و پخت سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI با عمر کاربری و پخت سامانه بایندر HTPB-TDI در دمای ۶۰°C را نشان می‌دهد.



شکل ۳- مقایسه تغییرات Ln گرانروی سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI با HTPB-TDI - ۶۰°C.

برای سامانه دوگانه TDI-HDI دو مرحله افزایش گرانروی مشاهده می‌شود. در مرحله اول واکنش از EOM تا ۱۲۰ دقیقه و مرحله دوم واکنش از ۱۲۰ تا ۱۹۵ دقیقه می‌باشد. بنابراین یک نقطه جهش به دلیل انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم از ۱۰۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه مشاهده می‌شود. این نقطه جهش برای سامانه HTPB-TDI نیز از ۱۰۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه مشاهده می‌شود. با توجه به شکل (۳)، ثابت سرعت مرحله اول و مرحله دوم برای سامانه TDI-HDI بیشتر از سامانه HTPB-TDI است. علت احتمالی این امر واکنش‌پذیری بالاتر TDI در حضور HDI است. با توجه به شکل (۳) افزایش گرانروی برای سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI بعد از مدت ۱۹۵ دقیقه به عمر کاربری رسیده است و سامانه بایندر HTPB-TDI بعد از مدت ۲۵۵ دقیقه به عمر کاربری رسیده است.

۳-۲-۶- مقایسه عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه HTPB-TDI-IPDI با سامانه بایندر HTPB-TDI

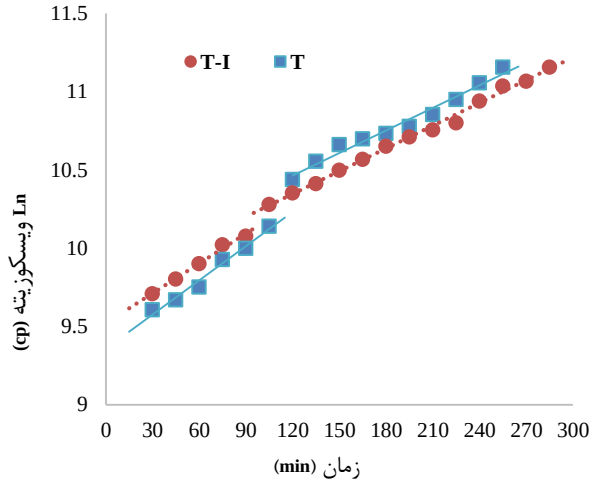
شکل (۴) مقایسه روند تغییرات Ln گرانروی نسبت به زمان، برای عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI با سامانه بایندر HTPB-TDI در دمای ۶۰°C را نشان می‌دهد.

دو مرحله افزایش گرانروی برای سامانه TDI-IPDI در نمودار مشاهده شود. در مرحله اول واکنش از EOM تا ۱۰۵ دقیقه و مرحله دوم واکنش از ۱۰۵ تا ۲۸۵ دقیقه می‌باشد. بنابراین یک نقطه جهش به دلیل انتقال واکنش از مرحله اول به مرحله دوم از ۹۰ دقیقه به ۱۰۵

www.SID.ir

Archive of SID

دقیقه مشاهده می‌شود. این نقطه جهش برای سامانه HTPB-TDI از ۱۰۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه مشاهده می‌شود. با توجه به نمودار، ثابت سرعت مرحله اول برای سامانه دوگانه TDI-IPDI کمتر از سامانه HTPB-TDI و ثابت سرعت مرحله دوم برای سامانه دوگانه TDI-IPDI مساوی با سامانه HTPB-TDI است. علت این امر واکنش‌پذیری پایین‌تر IPDI نسبت به TDI است[۱ و ۷]. با توجه به شکل (۴) افزایش گرانروی برای سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI بعد از مدت ۲۸۵ دقیقه به عمر کاربری رسیده است و سامانه بایندر HTPB-TDI بعد از مدت ۲۵۵ دقیقه به عمر کاربری رسیده است.



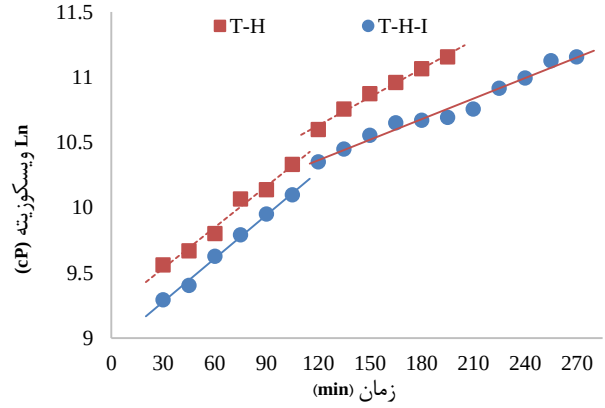
شکل ۴- مقایسه تغییرات Ln گرانروی سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI با HTPB-TDI - ۶۰°C.

۳-۳- بررسی عمر کاربری سامانه بایندر سه‌عاملی پختی HTPB-TDI-HDI-IPDI با نسبت ۳:۱:۱

شکل (۵) برای بررسی تغییرات گرانروی سامانه بایندر سه‌گانه TDI-HDI-IPDI با نسبت ۳:۱:۱ رسم و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. با توجه به شکل (۵) افزایش گرانروی برای سامانه فوق، بعد از مدت ۲۷۰ دقیقه از ۱۰۸۸۰ cP در دقیقه ۳۰ به ۷۰۰۰۰ cP در دقیقه ۲۷۰ رسیده است. این امر حاکی از این است که سامانه بایندر سه‌گانه TDI-HDI-IPDI در مدت ۲۷۰ دقیقه به عمر کاربری می‌رسد. همچنین ثابت سرعت افزایش گرانروی با توجه به معادلات (y = 0.011x + 9.8825 ، R^2 = 0.9932) و (y = 0.0052x + 9.8685 ، R^2 = 0.9913) در مرحله اول تقریباً دو برابر ثابت سرعت مرحله دوم است.

۳-۳-۱- مقایسه عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه HTPB-TDI-HDI با سامانه بایندر سه‌گانه HTPB-TDI-HDI-IPDI

شکل (۵) مقایسه تغییرات Ln گرانروی نسبت به زمان، برای سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI با سامانه بایندر سه‌گانه TDI-HDI-IPDI در دمای ۶۰°C را نشان می‌دهد.

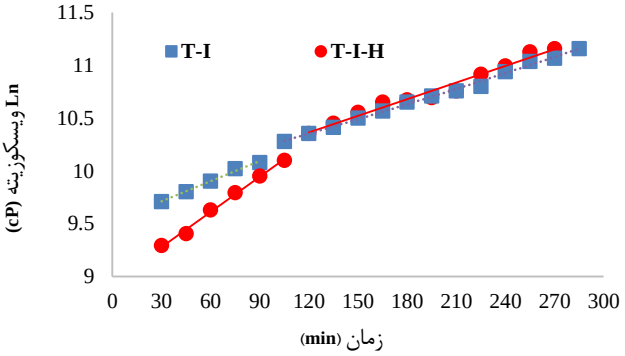


شکل ۵- مقایسه تغییرات Ln گرانروی سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI با سه‌گانه TDI-HDI-IPDI - ۶۰°C.

با توجه به شکل (۵) به سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI با عمر کاربری ۱۹۵ دقیقه عامل پخت سومی بنام IPDI اضافه شد و عمر کاربری سامانه بایندر سه‌گانه TDI-HDI-IPDI با ۷۵ دقیقه افزایش به ۲۷۰ دقیقه رسید. نقطه جهش برای هر دو سامانه بایندر بر پایه HTPB از ۱۰۵ تا ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. تنها تأثیر IPDI بر سامانه بایندر سه‌گانه TDI-HDI-IPDI این بود که توانست عمر کاربری را افزایش دهد و در جابه‌جایی نقطه جهش نقشی ایفا نکرد.

۳-۳-۲- مقایسه عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه HTPB-TDI-IPDI با سامانه بایندر سه‌گانه HTPB-TDI-IPDI-HDI

شکل (۶) مقایسه روند تغییرات Ln گرانروی نسبت به زمان، برای سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI با سامانه بایندر سه‌گانه TDI-HDI-IPDI در دمای ۶۰°C را نشان می‌دهد.



شکل ۶- مقایسه تغییرات Ln گرانروی سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI با سه‌گانه TDI-HDI-IPDI - ۶۰°C.

با توجه به شکل (۶) به سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI با عمر کاربری ۲۸۵ دقیقه عامل پخت سومی به نام HDI اضافه شد و عمر کاربری سامانه بایندر سه‌گانه TDI-IPDI-HDI با ۱۵ دقیقه کاهش به ۲۷۰ دقیقه رسید. نقطه جهش برای سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI از ۹۰ تا ۱۰۵ دقیقه و برای سامانه بایندر سه‌گانه TDI-HDI-IPDI از ۱۰۵ تا

www.SID.ir

Archive of SID

۱۲۰ دقیقه می‌باشد. بنابراین تأثیر HDI برای سامانه بایندر سه‌گانه TDI-HDI-IPDI، کاهش زمان عمر کاربری و بالاتر بردن نقطه جهش می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر عوامل پخت دوگانه و سه‌گانه در دمای ثابت ۶۰°C، بر عمر کاربری و رفتار رئولوژی سامانه بایندر بر پایه HTPB مورد بررسی قرار گرفت. هدف از پژوهش صورت گرفته بررسی و مقایسه اثر سامانه‌های دوگانه و سه‌گانه عامل پختی بر عمر کاربری و ریخته‌گری سامانه بایندر بر پایه HTPB با یکدیگر و انتخاب سامانه بهینه در هر یک از حالت‌های دوگانه و سه‌گانه می‌باشد. سامانه‌های بایندر یک عامل پختی بر پایه HTPB-TDI، HTPB-HDI و HTPB-IPDI در دمای ۶۰°C، به ترتیب در مدت ۲۵۵، ۴۸۰ و ۹۶۰ دقیقه به عمر کاربری (۷۰۰۰۰ cP) می‌رسند. سریع‌ترین راه‌حل برای افزایش عمر کاربری، استفاده از عوامل پخت با واکنش‌پذیری پایین مانند HDI و IPDI به صورت سامانه بایندر دوعامل پختی (دوگانه) و سه عامل پختی (سه‌گانه) می‌باشد. عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI و TDI-HDI با نسبت ۳:۱، به ترتیب ۲۸۵ و ۱۹۵ دقیقه شد. سامانه بایندر دوگانه IPDI-HDI با نسبت ۳:۱ حتی در مدت ۳۶۰ دقیقه به عمر کاربری نمی‌رسد و برای رسیدن به عمر کاربری و پخت مطلوب نیاز به کاتالیست پخت دارد. سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI با نسبت ۳:۱ با کاهش عمر کاربری نسبت به HTPB-TDI رفتار متفاوتی نشان داد که می‌تواند ناشی از نقش کاتالیزگری HDI در این سامانه دوگانه باشد. عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه TDI-HDI و سه‌گانه TDI-HDI-IPDI به ترتیب ۱۹۵ و ۲۷۰ دقیقه می‌باشد بنابراین تأثیر IPDI بر سامانه بایندر سه‌گانه TDI-HDI-IPDI افزایش ۷۵ دقیقه‌ای عمر کاربری است. عمر کاربری سامانه بایندر دوگانه TDI-IPDI و سه‌گانه TDI-IPDI-HDI به ترتیب ۲۸۵ و ۲۷۰ دقیقه می‌باشد، بنابراین تأثیر HDI برای سامانه بایندر سه‌گانه TDI-IPDI-HDI، کاهش ۱۵ دقیقه‌ای عمر کاربری و بالاتر بردن نقطه جهش می‌باشد

مراجع

[1] Sekkar, V.; Raunija, T. S. K. "Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art"; J. Propul. Power. 2014, 31, 16-35.

[2] Mahanta, A. K.; Monika, G.; Devendra, D. P.; "Rheokinetic Analysis of Hydroxy Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Slurry"; J. Chem. 2010, 7.1, 171-179.

[3] Chai, T.; Liu, Y. C.; Ma, H.; Yu, Y. W.; Yuan, J. M.; Wang, J. H.; Guo, J. H. "Rheokinetic Analysis on the Curing Process of HTPB-DOA-MDI Binder System"; IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng, Hangzhou, China, 2016, 1-8.

[4] Sekkar, V.; Ambika, D.; Ninan, K. "Rheo-Kinetic Evaluation on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; J. Appl. Polym. Sci. 2001, 79, 1869-1876.

[5] Rao, M.; Scariah, K.; Varghese, A.; Naik, P.; Swamy, K.; Sastri, K. "Evaluation of Criteria for Blending Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) Polymers Based on Viscosity Build-Up and Mechanical Properties of Gumstock"; Eur. Polym. J. 2000, 36, 1645-1651.

[6] Mahanta, A.; Monika, G. "Analysis of Torque-Time Profile of Composite Propellant Slurry: Isothermal Cure Kinetics and Evaluation of Pot Life"; J. Ind. Council Chem. 2009, 26, 94-99.

[7] Mahanta, A. K.; Dharmsaktu, I.; Pattnayak, P. K. "Rheological Behaviour of HTPB-Based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate"; Defence Sci. J. 2007, 57, 435-442.

[8] Jawalkar, S. N. "Studies on The Effect of Plasticiser and Addition of Toluene Diisocyanate at Different Temperatures in Composite Propellant Formulations"; J. Hazard. Mater. 2009, 164.2, 549-554.

[9] Delebecq, E.; Pascault, J. P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. O. "On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-Isocyanate Polyurethane"; Chem. Rev. 2012, 113, 80-118.

[10] Muthiah, R.; Krishnamurthy, V.; Gupta, B. "Rheology of HTPB Propellant: Development of Generalized Correlation and Evaluation of Pot Life"; Propell., Explos., Pyrotech. 1996, 21, 186-192.

[11] Kurva, R. "Evaluation of 4- (Dimethylsilyl) Butyl Ferrocene Grafted HTPB as a Burning Rate Modifier in Composite Propellant Formulation using Bicurative System"; Propell., Explos., Pyrotech. 2017, 18, 1-9.

[12] Coutinho, F.; Rocha, M. "Kinetic Study of the Reactions between Hydroxylated Polybutadiene and Isocyanates in Chlorobenzene-IV. Reactions with Tolylene Diisocyanate, 3-Isocyanatomethyl-3, 5, 5-Trimethylcyclohexyl Isocyanate and Hexamethylene Diisocyanate"; Eur. Polym. J. 1991, 27, 213-216.

[13] Sekkar, V.; Raunija, T. S. K. "Issues Related with Pot Life Extension For Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Solid Propellant Binder System"; Propell., Explos., Pyrotech. 2015, 40, 267-274.

[14] Lucio, B.; de la Fuente, J. L. "Rheological Cure Characterization of an Advanced Functional Polyurethane"; Thermochim. Acta 2014, 596, 6-13.

[15] Hortelano, C.; de la Fuente, J. L. "New Developments in Composite Propellants Catalysis: From Nanoparticles to Metallo-Polyurethanes. In Nanomaterials in Rocket Propulsion Systems"; Elsevier 2019, 5, 363-388.

[16] Ducruet, N.; Delmotte, L.; Schrodj, G.; Stankiewicz, F.; Desgardin, N.; Vallat, M. F.; Haidar, B. "Evaluation Of Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone Diisocyanate Gel Formation During Crosslinking Process"; J. Appl. Polym. Sci. 2013, 128, 436-443.

[17] Sekkar, V.; Venkatachalam, S.; Ninan, K. N. "Rheokinetic Studies on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene"; Eur. Polym. J. 2002, 38, 169-178.

[18] Vesna, R.; Petric, M. "The Effect of Curing Agents on Solid Composite Rocket Propellant Characteristics"; Sci-Tech Rev. 2005, 55, 46-55.

[19] کبریت‌چی، عباس و محمدتقی نژاد، هادی "مروری کوتاه بر نقش پارامترهای مواد بر عمر کاربری پیشرانه جامد مرکب بر پایه پلی‌بوتادین با انتهای ؛ فصلنامه علمی- ترویجی بسپارش، سال ۸، شماره ۳، صفحه ۵۷-"هیدروکسیل ۱۳۹۷،۶۸.

[20] Jawalkar, S. N.; Kurva, R.; Singh, P. P.; Bhattacharya, B. "Influence of Bicurative on Processibility of Composite Propellant"; Defence Sci. J. 2007, 57, 669-679.

[21] Brookfield, "Brookfield Dial Viscometer Operating Instructions"; Manual No. M 14-023." 2016.

www.SID.ir