

مروری کوتاه بر تأثیر نوع و غلظت کاتالیزور پخت و نسبت NCO/OH بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی بر پایه پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل

۱ کارشناس ارشد پیشراانه جامد ۲ دکتری مهندسی پلیمر، استادیار گروه مهندسی شیمی
۳ دانشجوی دکتری مهندسی شیمی
تهران- دانشگاه جامع امام حسین (ع)- دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی - گروه
مهندسی شیمی (مرکز علم و فناوری موسم)

چکیده ...

عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی، نقش تعیین کننده‌ای در سهولت فرایند تولید و کیفیت خواص نهایی محصول دارد. دو مولفه موثر در تعیین عمر کاربری، غلظت عامل پخت (نسبت NCO/OH) و مقدار کاتالیزور پخت است. در این مقاله اثر مقادیر مختلف کاتالیزور پخت و مقادیر مختلف R (نسبت NCO/OH) بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB از مراجع علمی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. بررسی‌های انجام شده در این کار نشان داده با افزایش مقدار کاتالیزور پخت؛ سرعت افزایش گرانیروی کامپوزیت پرانرژی بیش تر می شود. همچنین با افزایش مقدار R از ۰/۸ تا ۱ سرعت افزایش گرانیروی زیاد می شود و مقدار عمر کاربری کاهش می یابد. نکته جالب اینکه با افزایش بیشتر R، از ۱ تا ۱/۱ سرعت افزایش گرانیروی نسبت به R=۱ برخلاف انتظار کاهش و عمر کاربری افزایش می یابد. کامپوزیت پرانرژی بر پایه عامل پخت IPDI دارای دو مرحله مجزای افزایش گرانیروی و با دو ثابت سرعت متفاوت است. این امر به حضور دو نوع گروه ایزوسیانات با واکنش پذیری متفاوت در ساختار مولکولی این عامل پخت نسبت داده می شود. در این مطالعه اثر کاتالیزورهای پخت TECH و DBTDL، FeAA، TEB بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB بررسی و با یکدیگر مقایسه شده است. همچنین از طریق معادلات کسینجر و اوزاوا، مقدار انرژی فعال سازی در سامانه‌های با انواع کاتالیزور پخت قابل ارزیابی و مقایسه است. براین اساس، در بین کاتالیزورهای پخت مورد بررسی، DBTDL دارای کمترین میزان انرژی فعال سازی است و در نتیجه سرعت پخت پلی یورتان را به میزان بیش تری افزایش می دهد و عمر کاربری آن کم تر است. همچنین با توجه به مطالعات صورت گرفته، برای دستیابی به پخت مناسب سامانه‌های پلی یورتان داشتن عمر کاربری مناسب، مقدار R برابر با پیشنهاد می شود.

واژه های کلیدی:

عمر کاربری
کاتالیزور پخت
مقدار R
گرانروی
کامپوزیت

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

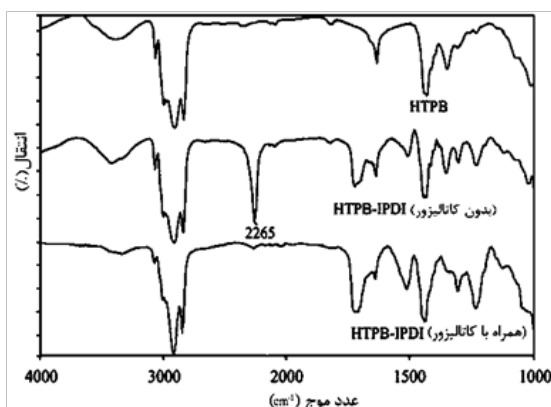
کامپوزیت پرانرژی بر پایه پلی‌بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل HTPB (Hydroxylterminated Polybutadiene) شامل سامانه پیونددهنده (Binder) پلیمری، مواد افزودنی، پودر Al (Aluminum) به‌عنوان سوخت فلزی و پودر AP (Ammonium Perchlorate) به‌عنوان اکسیدکننده به‌صورت گسترده در سامانه‌های مختلف به کار می‌روند [۱]. فرایند اختلاط کامپوزیت‌های پرانرژی در دو مرحله انجام می‌شود؛ در فاز پیش اختلاط تمام مواد تشکیل‌دهنده به‌جز عامل پخت در زمان مشخص مخلوط می‌شوند. در مرحله دوم، عامل پخت افزوده می‌شود. از آنجا که واکنش پخت پس از افزودن عامل پخت آغاز می‌شود، زمان بهینه فرایند ریخته‌گری پس از این مرحله محدود می‌شود [۲]. دوغاب کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب برپایه HTPB باید در پایان اختلاط، گرانیروی مناسبی داشته باشد تا ریخته‌گری به سهولت انجام گیرد. مدت‌زمان موجود برای ریخته‌گری مناسب کامپوزیت پرانرژی پس از افزودن عامل پخت را عمر کاربری (Pot life) گویند [۳]. گرانیروی پایین دوغاب کامپوزیت پرانرژی جامد باعث همگن شدن مواد تشکیل‌دهنده در دوغاب کامپوزیت پرانرژی می‌شود. عمر کاربری طولانی برای سامانه پیونددهنده HTPB به‌منظور سهولت فرایند پذیری و تولید دانه (Grain) بدون نقص به خصوص در مقیاس‌های بزرگ ضروری است [۴]. شبکه پلی‌یورتانی از طریق ایجاد واکنش اتصالات عرضی و پلیمر شدن مرحله‌ای HTPB با ایزوسیانات در سامانه پیونددهنده، ساختار کامل برای کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب را فراهم می‌کند. لذا بررسی عوامل مؤثر بر عمر کاربری سامانه پیونددهنده، می‌تواند به درک زمان رسیدن به عمر کاربری بهینه کامپوزیت پرانرژی کمک کند [۵]. عوامل مؤثر بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب برپایه HTPB به‌طور جدی از سال ۱۹۷۶ مورد مطالعه قرار گرفت [۶]. عوامل مؤثر بر عمر کاربری، نظیر کاتالیزور پخت، دما، عامل پخت، مقادیر R، کاتالیزور، اثر سیس و ترانس و گروه وینیلی رزین، سرعت و زمان هم‌زدن، اندازه ذرات بار جامد، توزیع اندازه ذرات آمونیوم پرکلرات (AP)، آلومینیوم (Al)، نرخ بارپذیری جامد، نوع یا مقدار نرم‌کننده و ... توسط محققان و پژوهشگران مورد مطالعه قرار گرفته است

[۷-۱۰]. در میان این عوامل مؤثر بر عمر کاربری، نسبت NCO/OH، نوع و مقدار کاتالیزور پخت به دلیل اهمیت و تأثیر به‌سزایی که در پخت شدن و سرعت سینتیکی فرایند پخت دارد، مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته است.

۲ تأثیر نوع کاتالیزور پخت بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب بر پایه HTPB

تأثیر دو کاتالیزور پخت (Dibutyl tin diluarate) (DBTDL) و (Feric acetyl acetate) (FeAA) در واکنش پخت توسط کورابینا (Korah Bina) و همکاران مطالعه شده است. شکل ۱ طیف فروسرخ (Infrared Spectroscopy) را برای HTPB و تشکیل یورتان، پس از حرارت دادن نمونه، در حضور و عدم حضور کاتالیزور FeAA نشان می‌دهد. جذب در 2265 cm^{-1} از ویژگی‌های ایزوسیانات در نمونه است که نشان می‌دهد واکنش پخت ناقص انجام گرفته است. در واقع در مقایسه دو نمونه به این نتیجه می‌توان رسید که در بازه زمانی مشخص، سامانه‌ای که دارای کاتالیزور پخت است، سرعت سینتیک واکنش پخت آن بیش تر بوده، تمام ایزوسیانات موجود در آن واکنش می‌دهد و عمل پخت به صورت کامل انجام شده است. در نتیجه قله ایزوسیانات در آن نمونه دیده نمی‌شود [۱۱].

غلظت کاتالیزور به میزان ۰/۱ درصد وزن رزین است [۱۱]. جدول ۱ مقادیر انرژی فعال‌سازی و ثابت



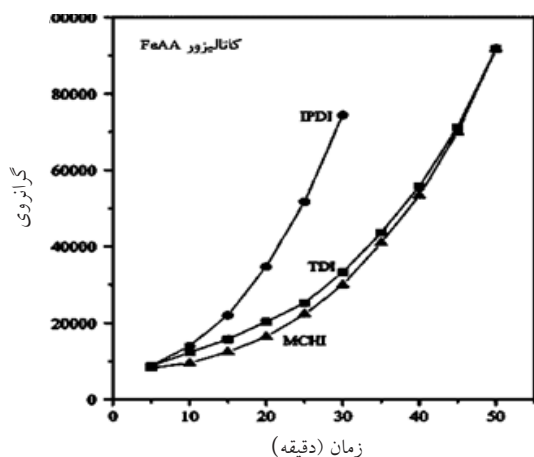
شکل ۱ نمودار IR برای تشکیل شبکه یورتان در حضور و عدم حضور کاتالیزور [۱۱].

جدول ۱ مولفه های سنتیکی واکنش های پخت کاتالیز شده [۱۲]

کاتالیزور	HTPB-IPDI	E/kj mol ⁻¹	A/s ⁻¹	k(at 60°C)/s ⁻¹
FeAA	HTPB-MCHI	۶۱/۱	۷ ۵۵/ ۵۷۸	-۲ ۵۱/ ۴۴۴
FeAA	HTPB-IPDI	۵۳/۰	۶ ۵۱/ ۱۳۲	-۳ ۵۵/ ۴۶۲
DBTDL	HTPB-IPDI	۳۵/۱	۳ ۵۱/ ۶۵۴	-۳ ۵۳/ ۳۹۱
DBTDL	HTPB-MCHI	۴۷/۹	۵ ۵۲/ ۲۳۲	-۳ ۵۴/ ۴۱۸

کاتالیزور پخت DBTDL به منظور بالا بردن سرعت پخت استفاده می شود. بنابراین با استفاده از کاتالیزور DBTDL، عمر کاربری دوغاب کامپوزیت پرانرژی کاهش می یابد. برای مثال در نمونه کامپوزیت پرانرژی بر پایه سامانه پیونددهنده HTPB، کاتالیزور DBTDL وجود نداشت، عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی در دمای ۴۵ °C به زمانی حدود ۳۱ ساعت نیاز داشت و در نمونه کامپوزیت پرانرژی دیگری با اضافه کردن ۰/۰۳ phr کاتالیزور DBTDL عمر کاربری در دمای ۴۵ °C به ۹ ساعت کاهش می یابد و در نمونه کامپوزیت پرانرژی دیگر با اضافه کردن ۰/۰۵ phr کاتالیزور، عمر کاربری در دمای ۴۵ °C به ۵ ساعت کاهش می یابد. براساس بررسی های صورت گرفته، مناسب ترین مقدار کاتالیزور برای عمر کاربری این کامپوزیت پرانرژی ۰/۰۳ phr است [۱۳].

براساس تحقیق های صورت گرفته در سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB همراه با ۰/۱ درصد کاتالیزور پخت FeAA این سامانه در دمای اتاق ۲۵ °C پخت شده و میزان عمر کاربری آن ۲۴ ساعت است [۱۴].



شکل ۲ نمودار افزایش گرانروی انواع سامانه عامل پخت در حضور کاتالیزور FeAA [۱۳].

سرعت در ۶۰ °C (دمای پخت کامپوزیت پرانرژی) برای واکنش های کاتالیزوری را نشان می دهد که مقادیر Ea در دامنه ۶۱-۵۳ kJ/mol، برای کاتالیزور FeAA و ۳۵-۴۷ kJ/mol برای کاتالیزور DBTDL در واکنش های پخت HTPB قرار دارد.

میزان کاهش واکنش پخت برای ایزوسیانات های آلیفاتیک IPDI و MCHI بیشتر از ایزوسیانات آروماتیک TDI است. بین دو کاتالیزور، FeAA باعث کاهش بیش تر در دمای واکنش و فاصله دمایی و افزایش بیش تر در مقادیر آنتالپی نسبت به DBTDL می شود و این نشان می دهد که کاتالیزور FeAA، کاتالیزور بهتری در واکنش های پخت HTPB با واکنش پذیری MCHI > IPDI است [۱۲].

همان طوری که مشاهده می شود، انرژی فعال سازی سرعت واکنش پخت HTPB با کاتالیزور FeAA بیشتر از کاتالیزور DBTDL است. در واقع کاتالیزور پخت DBTDL سرعت واکنش پخت را به میزان بیش تری افزایش می دهد و پخت، سریع تر صورت می گیرد. واکنش پذیری در حضور کاتالیزور پخت FeAA به صورت IPDI > MCHI و برای کاتالیزور DBTDL به صورت MCHI > IPDI است. افزایش گرانروی، بیش ترین سرعت را در مورد واکنش TDI دارد و به دنبال آن، IPDI و MCHI رفتار تقریباً مشابهی در سامانه کاتالیزوری نشان می دهد. افزایش گرانروی در واکنش های کاتالیزوری غیر کاتالیزوری متفاوت است [۱۲].

شکل (۲ و ۳) الگوی افزایش گرانروی در حضور عدم حضور کاتالیزور های پخت DBTDL و FeAA را نشان می دهد. در حضور کاتالیزور پخت FeAA واکنش پخت به صورت IPDI > TDI = HMDI است؛ در حالی که برای کاتالیزور DBTDL به صورت HMDI > IPDI < TDI است [۱۳].

در ترکیب دوغاب کامپوزیت پرانرژی جامد از

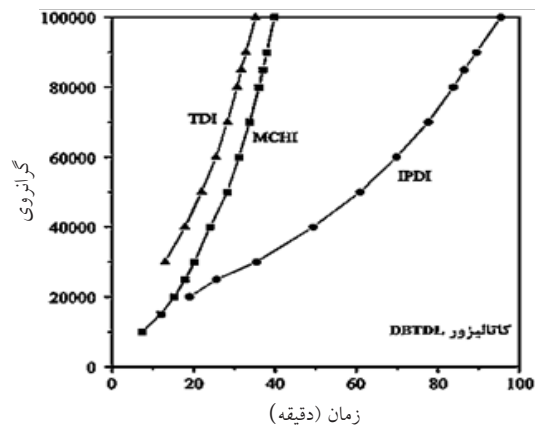
DBTDL تقریباً ۱۶ دقیقه بوده، در حالی که عمر کاربری سامانه بر پایه HTPB-IPDI-TECH تقریباً ۱۱۴ دقیقه است. در مقایسه با کاتالیزور DBTDL، واضح است که عمر کاربری سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB-IPDI در حضور کاتالیزور پخت TECH طولانی تر است [۱۵-۱۶]. به طور کلی برای تهیه الاستومر پلی یورتان پخت شده، از (Triphenylbismuth) TPB و FeAA و DBTDL استفاده می شود. انتخاب کاتالیزورهای واکنش و آگاهی از اثرات آن ها بر سرعت واکنش ها، مهم و پراهمیت است. گروه هیدروکسیل در هر ۲ انتهای ۱ زنجیره HTPB تحت واکنش یورتان با ایزوسیانات قرار می گیرد و الاسترومر پلی یورتان را تشکیل می دهد که در نتیجه آن، محصولی با خواص مکانیکی خوب به وجود می آید. خواص مکانیکی خوب عمدتاً به وسیله درجه ای از واکنش پلی یورتان معین می شود؛ بنابراین دانش سنتیک پخت در برآورد و تخمین عمر کاربری بسیار پراهمیت است. نمودار کسینجر و نمودار اوزاوا برای بررسی تأثیر کاتالیزورهای مختلف بر روی انرژی فعال سازی مورد استفاده قرار گرفته، برای ارتقای دقت، مدل جنبشی خودکار کاتالیزوری اصلاح شده و روش چانگ مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین درجه پخت به صورت تحلیلی تابعی از زمان و دمای پخت، پیش بینی می شود. طرحواره کلی واکنش HTPB با IPDI در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۷-۱۹]. رزین HTPB دو مسیر را با توجه به ساختار مولکولی عامل پخت IPDI می تواند برای انجام واکنش طی کند. یکی از این مسیرها واکنش رزین HTPB با عامل پخت IPDI با سرعت بیش تری انجام می شود که دلیل آن عدم ممانعت فضایی است و در دیگر مسیر به علت وجود مانع ساختاری، واکنش کندتر صورت می گیرد.

در میان روش های محاسبه انرژی فعال سازی، نمودار کسینجر، روشی ساده است که به دانش دقیق سازوکار واکنش، نیازی ندارد. معادله کسینجر به صورت زیر است [۲۰].

(۱)

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{k_0 R}{E_a} + \ln [n(1 - \alpha_p)^{n-1}] - \frac{E_a}{RT_p}$$

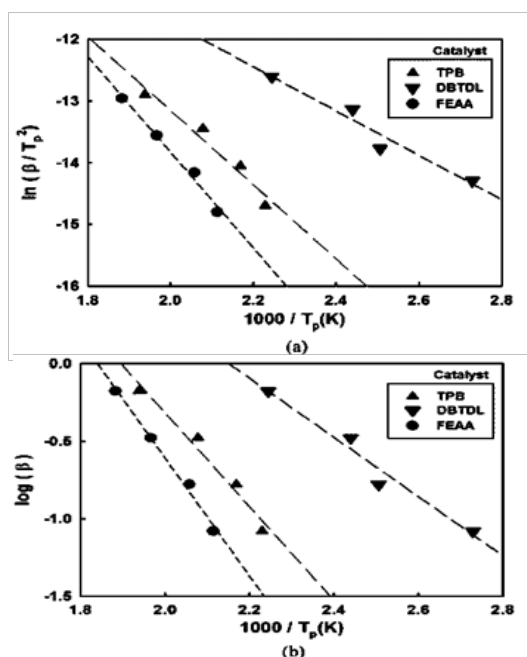
TP و α_p به ترتیب دما و درجه پخت قله است.



شکل ۳ نمودار افزایش گرانروی انواع سامانه عامل پخت در حضور کاتالیزور DBTDL [۱۳].

۳ مقایسه دو کاتالیزور پخت DBTDL و TECH

تأثیر کاتالیزور پخت DBTDL در سامانه بر پایه HTPB-IPDI بر واکنش پخت پلی یورتان بیش تر از TECH (stannous octanoate) کاتالیزور پخت است و پلی یورتان، زودتر پخت می شود. سامانه پیونددهنده در حضور کاتالیزور TECH در مقایسه با کاتالیزور DBTDL، مقدار عمر کاربری آن بیش تر و میزان سمیت آن کم تر است و با محیط زیست سازگاری بیش تری دارد [۱۵]. کاتالیزور DBTDL دارای اثرات کاتالیزوری قوی تری بر روی واکنش بین ایزوسیانات و الکل است. کاتالیزور DBTDL برای انسان ها و زیست بوم ها مضر است. عمر کاربری سامانه های پیونددهنده ای که در حضور کاتالیزور پخت FeAA انجام می شود، نسبتاً کوتاه است. تاکنون تأثیر کاتالیزور TECH بر روی سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB-IPDI به خوبی مورد بررسی قرار نگرفته است. کاتالیزور TECH در مقایسه با کاتالیزور DBTDL با محیط زیست، سازگاری بیش تر و سمیت کم تری دارد. در افزایش گرانروی در سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB-IPDI در حضور دو کاتالیزور DBTDL و TECH در دمای پخت ۳۵°C را نشان می دهد. افزایش گرانروی در حین پخت در حضور کاتالیزور DBTDL، رشد سریع تر و بیش تری نسبت به کاتالیزور TECH دارد. برای سامانه بر پایه HTPB-IPDI واکنش پذیری کاتالیزور DBTDL بیش تر از کاتالیزور TECH است. تحت دمای پخت ۳۵°C عمر کاربری سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB-IPDI-



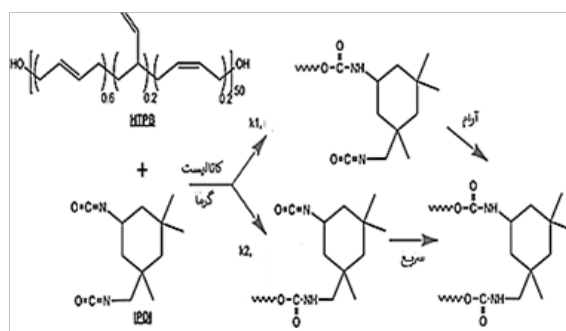
شکل ۵ نمودار کسینجر (a) نمودار اوزاوا برای واکنش HTPB/IPDI با کاتالیزورهای مختلف [۲۰]

است. توزیع عملکرد پیش پلیمر و واکنش پذیری گروه‌های کاربری، نقش بسیار مهمی در سنتیک تشکیل شبکه ایفا می‌کند؛ بنابراین درک سنتیک یورتان تشکیل شبکه، می‌تواند کمک به درک عمر کاربری دوغاب کامپوزیت پرانرژی‌ها کند [۲۱].

گرانروی مخلوط در حال پخت با گذشت زمان و تشکیل یورتان، افزایش می‌یابد. افزایش گرانروی در طول فرایند پخت می‌تواند به‌طور عمده به دو عامل تقسیم شود: (۱) افزایش در وزن مولکولی به‌عنوان نتیجه‌ای از رشد زنجیره‌ی پلیمری (۲) شاخه‌دار شدن زنجیره به‌علت حضور قسمت‌هایی با عملکرد بالا در پیش پلیمر یا در

جدول ۲ انرژی‌های فعال‌سازی با روش‌های اوزاوا و کسینجر تعیین می‌شود [۲۰]

کاتالیزورها	انرژی فعال‌سازی Ea(kJ/mol)	
	روش کسینجر	روش اوزاوا
TPB	۴۹	۵۵
FeAA	۶۴	۶۹
DBTDL	۳۰	۳۵



شکل ۴ طرحواره واکنش HTPB با IPDI [۱۵]

به‌وسیله‌ی رسم نمودار $\ln(\beta/T_p^2)$ در برابر $1/T_p$ و تعیین شیب نمودار، انرژی فعال‌سازی به دست می‌آید. انرژی فعال‌سازی را می‌توان از معادله ۲ و نمودار $\log \beta$ در برابر $1/T$ که برای درجه پخت داده‌شده، به دست آورد [۲۰].

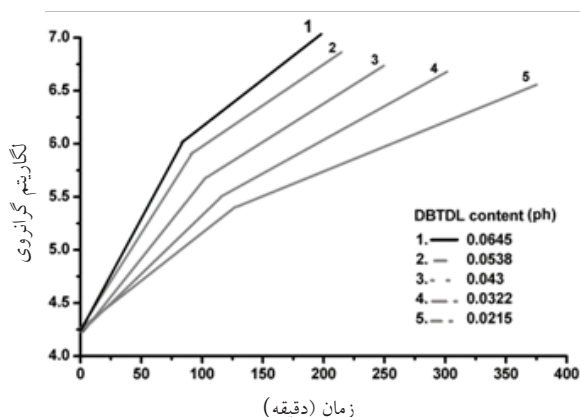
$$\text{Log} \beta = \text{const} - \frac{0/457E_a}{RT_p}$$

از نمودارهای کسینجر و اوزاوا برای محاسبه انرژی فعال‌سازی سامانه HTPB/IPDI استفاده می‌شود که در شکل ۴ مشاهده می‌شود. با استفاده از نمودار کسینجر در شکل ۵ a مقادیر انرژی فعال‌سازی از شیب $\ln(\beta/T_p^2)$ در برابر نمودار $1000/T_p$ به دست می‌آید. انرژی فعال‌سازی را همچنین می‌توان از نمودار اوزاوا $\ln \beta$ در برابر $1000/T_p$ نشان داده‌شده در شکل ۵ b به دست آورد. انرژی فعال‌سازی به دست آمده از دو روش فوق در جدول ۲ به‌طور خلاصه بیان شده است. مقادیر انرژی فعال‌سازی حاصل از نمودار اوزاوا کمی بالاتر از مقدار تعیین شده با نمودار کسینجر است [۲۰].

مطابق معادله ۳، درجه پخت به‌عنوان تابعی از زمان و دما محاسبه می‌شود. با گذشت زمان، درجه پخت سامانه HTPB-IPDI افزایش می‌یابد. عمر کاربری برای کاتالیزور TPB به ترتیب، ۲ روز در 60°C ، ۴ روز در 50°C و ۸ روز در 40°C است [۲۰].

$$\alpha = \frac{1}{1 + [kt(n-1)]^{1/(1-n)}} \quad \text{معادله (۳)}$$

ویژگی‌های پردازشی کامپوزیت پرانرژی جامد به‌شدت وابسته به سینتیک پیونددهنده تشکیل شبکه



شکل ۵ نمودارهای \ln گرانی در برابر زمان برای سامانه‌های HTPB-IPDI-DBTDL در $r=1$ و دمای 25°C [۲۱].

یعنی *cis* و *trans* وجود دارد. ساختار *cis* و *trans*، ساختار تجاری IPDI است که به نسبت ۷۲:۲۸ برآورد می‌شود. گروه‌های ایزوسیانات در ساختار *cis* و *trans* واکنش‌پذیری متفاوتی دارند. به‌خوبی شناخته‌شده است که گروه ایزوسیانات در موقعیت اورتو در مولکول TDI کم‌ترین واکنش‌پذیری نسبت به دیگر موقعیت‌ها را دارا است. این امر به علت مانع استریک در موقعیت اورتو است که توسط گروه متیل ایجاد می‌شود. دو گروه NCO اورتو و پارا هرکدام توسط اثر خارج شدن الکترون مزومریک، فعال می‌شوند؛ بنابراین تخلیه گروه‌های پارا NCO در فاز اولیه واکنش پخت ممکن است بیش‌تر باعث غیرفعال شدن گروه‌های اورتو NCO علاوه بر مانع استریک، شود. در HTPB، تمام گروه‌های OH آللی هستند و در آن‌ها واکنش‌پذیری مشابه است و احتمالاً در نمودارهای سینتیکی، باعث ایجاد شکستگی نمی‌شود. از این‌رو کاملاً واضح است که شکست در نمودارهای سینتیکی عمدتاً به دلیل واکنش‌پذیری دیفرانسیلی گروه‌های IPDI و TDI است. واکنش ایزوسیانات، بیش‌تر در مرحله ۱ و واکنش کم‌تری در مرحله ۲ دارد. ثابت سرعت برای مرحله اول (k_1) و مرحله دوم (k_2) از شیب نمودارهای سامانه HTPB-TDI و HTPB-IPDI در $r=1$ و دمای 25°C با غلظت‌های مختلف DBTDL محاسبه می‌شود که در جدول ۳ نشان داده‌شده است [۲۲].

جنبه بسیار مهم در ارتباط با ثابت‌های سرعت که از طریق روش رئوسنتیک به دست می‌آید؛ این است که مقادیر ثابت‌های سرعت نه تنها به واکنش‌پذیری

مواد افزودنی.

میزان گرانیرو سامانه در حال پخت در هر زمان (t) را می‌توان از طریق معادله ۴ به صورت تابع نمایش نشان داد: [۲۱]

$$\eta_t = \eta_0 e^{kt} \quad (4)$$

اگر از رابطه‌ی بالا لگاریتم طبیعی (\ln) بگیریم، معادله حاصل می‌شود: [۲۱]

$$\ln \eta_t = \ln \eta_0 + kt \quad (5)$$

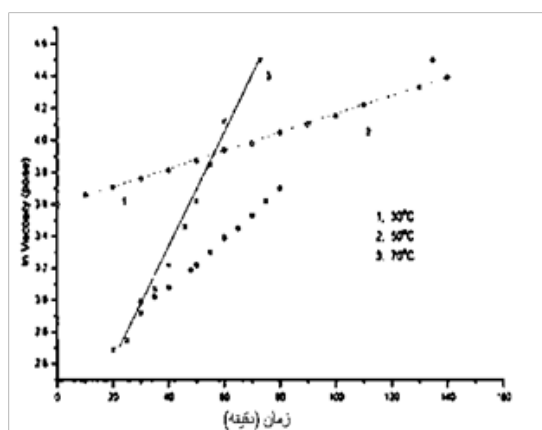
بنابراین نمودار بر اساس لگاریتم گرانیرو در مقابل زمان باید به صورت خط راستی رسم شود که شیب آن، ثابت سرعت (k) برای افزایش گرانیرو است. نمودارهای بر اساس لگاریتم گرانیرو در برابر زمان برای سامانه HTPB-IPDI در $r=1$ و دمای 25°C با مقادیر مختلف کاتالیزور، رسم شده که آن را در شکل ۶ مشاهده می‌کنید. در نمودار، خط مستقیم در ادامه به صورت واضح شکسته می‌شود. همچنین HTPB-TDI در $r=1$ و دمای 25°C در مقادیر مختلف کاتالیزور نیز نمودار به صورت واضح شکسته می‌شود [۲۱].

چنین اختلافی ممکن است به دو دلیل رخ دهد: (۱) تفاوت در واکنش‌پذیری گروه‌های عملکردی (کنترل سینتیکی فرایند) (۲) گرانیروی، افزایش یافته و باعث تأخیر در نرخ واکنش می‌شود و دلیل آن کاهش آزادی در تحرک زنجیره است. (کنترل فرایند پخش) [۲۲].

کوئین یو (Koutinue) امکان کنترل پخش را بر اساس این واقعیت که نمودارهای سینتیکی، شامل دی ایزوسیانات‌ها با واکنش‌پذیری مشابه، ناپوستگی را نشان می‌دهند، رد کرد. برای مثال DDI که در آن دو ایزوسیانات، واکنش‌پذیری مشابهی دارند، هیچ شکستی را در نمودارهای سینتیکی در واکنش پلیمر شدن با HTPB نشان نمی‌دهد. نمودار لگاریتم گرانیرو-زمان برای سامانه HTPB-HMDI هیچ شکستی را نشان نمی‌دهد (شکل ۶) [۲۲].

قابل ذکر است که در ساختار HMDI دو ایزوسیانات با واکنش‌پذیری یکسان وجود دارد. اما در ساختار عامل پخت IPDI، یکی از دو گروه NCO از IPDI اولیه و دیگری ثانویه است. NCO اولیه، واکنش‌پذیری بیش‌تری نسبت به NCO ثانویه دارد. علاوه بر این، با توجه به ملاحظات استریک مولی اکی‌والان IPDI، دو پیکربندی

که در جدول ۳ نشان داده شده است. در جدول ۳ مشاهده می شود که ثابت های سرعت k_1 و k_2 برای دو سامانه HTPB-TDI و HTPB-IPDI با غلظت کاتالیزور افزایش می یابد. نسبت بین دو ثابت سرعت k_1/k_2 نشان دهنده روند افزایش با غلظت کاتالیزور برای سامانه HTPB-IPDI است؛ در حالی که برای سامانه پخت در حضور TDI تقریباً یکسان باقی می ماند. داده های افزایش گرانی (جدول ۳) نشان می دهد در حالی که t_i (زمان) از ۱۲۱/۱ دقیقه به ۸۴/۵ دقیقه تغییر می کند، گرانی از ۱۹۴/۴ پویز به ۴۰۳/۴ پویز تغییر پیدا می کند. مقادیر مختلف گرانی نشان می دهد که نقطه انحراف در نمودارهای لگاریتم گرانی-زمان در مراحل مختلف تغییر می کند. در حقیقت، میزان واکنش در نقطه شکست (x_i)، از داده های FT-IR محاسبه می شود، همچنین این مقدار از ۰/۲۴ به ۰/۴۲ افزایش می یابد و محتوای کاتالیزور از ۰/۲۱۵ به ۰/۶۴۵ phr افزایش یافته است. این نشان می دهد که ناپیوستگی در نمودارهای سنتی که نه به دلیل سازوکار کنترل پخش بلکه اساساً بر اساس ملاحظات سنتیکی اتفاق می افتد. سازوکار مبتنی بر کنترل انتشار، دلیلی برای ناپیوستگی بوده، شکست باید در مقادیر تقریباً یکسان x_i اتفاق افتد. راهبرد این است که کل واکنش را به عنوان دو واکنش متوالی در نظر بگیریم؛ بنابراین فرض می شود، در حالی که تبدیل با گروه های



شکل ۷ نمودارهای زمان در برابر \ln گرانی در دماهای مختلف برای سامانه HTPB-HMDI در $r=1$ و بدون کاتالیزور پخت [۲۲]

نسبی گروه های عملکردی، بلکه احتمالاً به شاخه های زنجیر نیز بستگی دارد. لازم به ذکر است که اساساً احتمال شاخه دار شدن، مطابق با طیف عملکردی سامانه پیش پلیمر است. افزایش گرانی در طول واکنش پخت را می توان به وسیله تحلیل روند در مولفه های مرتبط با نقطه انحراف در نمودارهای لگاریتم گرانی-زمان مانند گرانی، زمان و میزان واکنش (x_i) به دست آورد [۲۳]. مقادیر x_i از داده های FT-IR محاسبه می شود

جدول ۳ مولفه های رئوستیک برای سامانه HTPB-IPDI در $r=1$ و دمای 25°C [۲۲].

سامانه	محتوای DBTDL (گرم) در ۱۰۰ گرم HTPB	$k_1 \cdot 10^{+2}$ min ⁻¹	$k_2 \cdot 10^{+2}$ min ⁻¹	k_1/k_2	گرانی (Poise)	t (دقیقه)	x
HTPB-IPDI	۰/۰۲۱۵	۰/۸۴	۰/۴۸	۱/۷۴	۱۹۴/۴	۱۲۱/۱	۰/۲۴۳
HTPB-IPDI	۰/۰۳۲۲	۱/۰۶	۰/۶۱	۱/۷۳	۲۳۴/۹	۱۱۲/۸	۰/۳۰۴
HTPB-IPDI	۰/۰۴۳	۱/۴۵	۰/۷۴	۱/۹۴	۲۸۷/۱	۹۶/۹	۰/۳۴۸
HTPB-IPDI	۰/۰۵۳۸	۱/۷۱	۰/۸۶	۲/۰۱	۳۴۲/۷	۹۲/۲	۰/۴۰۴
HTPB-IPDI	۰/۰۶۴۵	۲/۰۷	۱/۰۸	۱/۹۲	۴۰۳/۴	۸۴/۵	۰/۴۱۵
HTPB-TDI	۰/۰۱۰۸	۱/۲۸	۰/۷۲	۱/۷۸	۲۷۷/۳	۱۱۱/۵	۰/۳۴۰
HTPB-TDI	۰/۰۲۱۵	۱/۷۴	۱/۰۱	۱/۷۲	۲۸۷/۱	۸۱/۰	۰/۳۴۸
HTPB-TDI	۰/۰۳۲۲	۲/۱۴	۱/۲۸	۱/۶۷	۲۹۹/۶	۶۸/۰	۰/۳۵۸
HTPB-TDI	۰/۰۶۴۵	۴/۳۳	۲/۵۴	۱/۷۰	-	-	-

اورتو NCO شروع به شرکت در واکنش احتمالی می‌کند. این می‌تواند به علت تفاوت عددی بزرگ‌تر در واکنش پذیری بین گروه‌های پارا NCO و ارتو NCO تحت شرایط واکنش فعلی باشد [۲۴].

۴ تأثیر نسبت NCO/OH (r) بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب بر پایه HTPB

افزایش گرانیروی برای واکنش پلیمر شدن غیر کاتالیزوری بین HTPB و TDI در دمای ۲۵ °C و در چهار مقدار مختلف r، یعنی ۰/۷، ۰/۸، ۰/۹ و ۱ مورد بررسی قرار گرفته است. جداسازی مرحله در تمام مقادیر r قابل مشاهده است. ثابت‌های سرعت برای هر دو مرحله (k_1 و k_2)، x_i ، k_2 (نقطه جدایش مرحله)، t_i ، گرانیروی، k_1/k_2 در جدول ۴ ارائه شده است [۲۵].

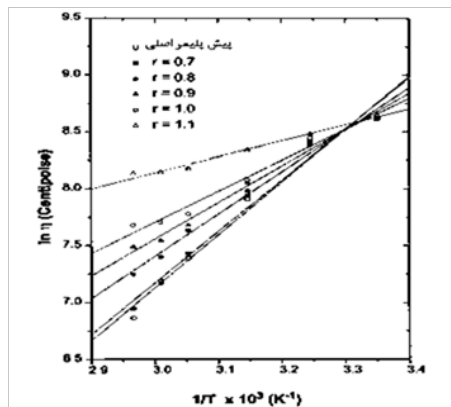
از جدول ۴ می‌توان دید که k_1 و k_2 با مقدار r افزایش می‌یابند که به وضوح مطابق با قانون عمل جرمی است و همچنین به دلیل کاهش فعالیت شاخه‌دار شدن در مقدار r پایین است. همچنین می‌توان اشاره کرد که اثر مقدار r بر k_1 بیش‌تر از k_2 است. مرحله دو با مقدار کم شده گروه‌های NCO مشخص می‌شود و عمدتاً در کم‌تر واکنشی گروه‌های اورتو NCO قرار دارد. از این‌رو انتظار می‌رود که احتمال شاخه‌دار شدن در مرحله دو در مقادیر پایین‌تر r کم‌تر باشد. با توجه به این دلایل، نسبت k_2/k_1 با مقدار r افزایش می‌یابد. مقادیر گرانیروی و x_i نیز با مقدار r افزایش می‌یابد. مقادیر پایین x_i در مقادیر کوچک r به دلیل تقلیل واکنش پذیری پارا NCO در مراحل اولیه واکنش است [۲۵].

گرانیروی پلی‌یورتان در حال پخت، با گذشت زمان افزایش پیدا می‌کند. رابطه ریاضی بین گرانیروی و زمان

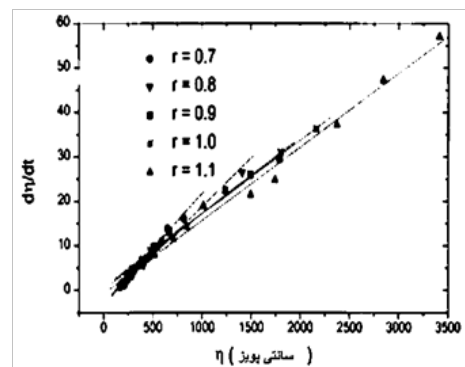
واکنشی فعال‌تر پیشرفت می‌کند، عملاً هیچ واکنشی از گروه‌های واکنشی با فعالیت کمتر، رخ نمی‌دهد؛ اما رویکرد مناسب و قابل قبول می‌تواند با توجه به مجموعه‌ای هم‌زمان و واکنش‌های رقابتی، یکی سریع‌تر و دیگری آرام‌تر در نظر گرفته شود. استفاده از کاتالیزور و افزایش در دمای واکنش، باعث محدود شدن تفاوت در ثابت‌های سرعت دو واکنش می‌شود. اثر واکنش آهسته‌تر بر نرخ کلی ممکن است به تفاوت عددی بین ثابت‌های سرعت دو مجموعه واکنش و مقدار نسبی آن بستگی داشته باشد [۲۳]. تفاوت کوچک‌تر در نرخ‌های واکنش، بیش‌تر بر مرحله دو تأثیر خواهد گذاشت. با افزایش غلظت کاتالیزور تفاوت در واکنش پذیری بین دو گروه ایزوسیانات کاهش می‌یابد و نقطه انحراف را به x افزایش می‌دهد. تفاوت بسیار زیاد در مقادیر عددی مجموعه‌ای از دو واکنش متوالی را ارائه می‌دهد. علاوه بر این، با افزایش مقدار کاتالیزور پخت DBTDL، دامنه واکنش تحت پوشش در مرحله دو کاهش می‌یابد؛ زیرا شکست در واکنش به مقدار بالاتری از واکنش تغییر می‌یابد. به این معنی که تعداد وقایع شاخه‌دار شدن در مرحله دو با غلظت کاتالیزور کاهش می‌یابد. از این‌رو، انتظار می‌رود در مرحله دوم، سهم شاخه‌ای شدن زنجیر در افزایش میزان گرانیروی با غلظت کاتالیزور کاهش یابد. در مورد عامل پخت TDI، مقادیر x_i ، گرانیروی و k_1/k_2 به‌طور قابل توجهی با مقدار کاتالیزور تغییری نمی‌کند، در حالی که t_i اساساً تغییر می‌کند. سازوکار کنترل انتشار در هنگام استفاده از عامل پخت TDI عمل می‌کند، با این حال، واکنش پذیری بالای گروه‌های آروماتیک NCO ممکن است، دلیل احتمالی برای رفتار بیان شده، باشد. به نظر می‌رسد که پس از نزدیک شدن به مصرف کامل گروه‌های پارا NCO، گروه‌های

جدول ۴ اثر مقدار r بر مولفه‌های رئوسنتیک برای سامانه HTPB-TDI در دمای ۲۵ °C [۲۵]

مقدار r	$k_1 \cdot 10^{+2} \text{ min}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{+2} \text{ min}^{-1}$	k_1/k_2	گرانیروی (بویز)	t (دقیقه)	x
۰/۷	۰/۴۱	۰/۲۷	۱/۵۲	۱۳۸/۴	۱۶۶/۶	۰/۱۷۶
۰/۸	۰/۵۶	۰/۳۲	۱/۷۵	۱۶۰/۸	۱۴۹/۵	۰/۲۰۷
۰/۹	۰/۷۹	۰/۳۴	۲/۳۲	۲۰۲/۴	۱۳۳/۹	۰/۲۵۶
۱/۰	۰/۹۴	۰/۴۰	۲/۳۵	۲۶۱/۱	۱۳۹/۳	۰/۳۲۴



شکل ۹ اثر دما بر گرانیوی پیش پلیمر و شبکه‌های پلی یورتان در مقادیر r مختلف [۲۷]



شکل ۸ اثر گرانیوی شبکه‌های در حال پخت بر نرخ افزایش گرانیوی در دمای 70°C و مقادیر r مختلف [۲۶]

به صورت معادله ۶ است [۲۶].

$$\eta = ae^{bt} \quad (6)$$

در r بزرگ‌تر از $0/9$ افزایش گرانیوی بسیار زیاد می‌شود که در نتیجه، واکنش بیشتری به صورت قابل ملاحظه اتفاق نمی‌افتد؛ بنابراین نشان می‌دهد که روند ثابت سرعت، شبیه مطالعه‌ای که توسط ابراهام و همکارانش گزارش شد، تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. مشخص شده است که وابستگی دما و گرانیوی به صورت معادله ۷ است [۲۶].

(۷)

$$\eta = Ae^{E/RT}$$

$$\ln \eta = \ln A + E/RT$$

E = انرژی فعال سازی مخلوط واکنش، A = ثابت تجربی، T = دمای مخلوط واکنش، R = ثابت جهانی گاز است. تعیین ثابت سرعت و انرژی فعال سازی شبکه‌های پلی یورتان در مقادیر مختلف r ، در فهمیدن سازوکار واکنش کمک می‌کند می‌تواند در کاربرد فرایند ریخته‌گری کامپوزیت پرانرژی به کار آید. شکل ۹، نمودارهای $\ln \eta$ در برابر $1/T$ برای پیش پلیمر HTPB و مخلوط واکنش در حال پخت در مقادیر مختلف r را نشان می‌دهد [۲۷]. شیب هر نمودار اندازه‌گیری شده برابر E/R است. برای مثال، مقدار E/R برای پیش پلیمر HTPB، $4/64$ است. با قرار دادن $R = 8/31447 \text{ kJ/kgmolK}$ ، مقدار E ، حدوداً 39 kJ به دست می‌آید که شبیه مقدار گزارش شده به وسیله دیسچرز و همکارانش و ابراهام و همکارانش است. مقادیر $\ln \eta$ بر اساس مقدار انرژی فعال سازی (E) برای تنها پیش پلیمر HTPB و مخلوط واکنش (شبکه پلی

a و b ثابت‌های تجربی هستند. از این رابطه، نرخ رشد گرانیوی (مشتق گرانیوی به زمان) در فواصل زمانی مختلف برای تمامی مقادیر r محاسبه می‌شود. در شکل ۸ مقادیر r و مقادیر گرانیوی متناسب با آن رسم شده است [۲۶].

خطی بودن نمودار نشان می‌دهد که افزایش گرانیوی برابر واحد است. از آنجا که نرخ افزایش گرانیوی به مقدار واکنش پخت، در زمان t وابسته است، می‌توان آن را به عنوان اندازه گیری غلظت گونه‌های مسئول واکنش پخت در زمان مربوط در نظر گرفت؛ بنابراین، شیب نرخ افزایش گرانیوی در مقابل گرانیوی می‌تواند به عنوان اندازه گیری ثابت نرخ افزایش گرانیوی (k) در نظر گرفته شود. روش مشابهی به وسیله ابراهام (Abraham) و همکاران در نظر گرفته شد. ثابت نرخ به شدت در مقادیر کم‌تر r افت می‌کند [۲۶].

(به عنوان مثال در $0/7$ ، $0/8$ و $0/9$) و پس از آن، تقریباً ثابت باقی می‌ماند؛ زیرا در $r = 0/7$ ، مقادیر اضافه OH بدون واکنش باقی می‌ماند. به دلیل تبدیل کمتر، شاخه و اتصالات عرضی کمتر و در نتیجه افزایش گرانیوی کمتر است. با این حال، با افزایش r (تا $r = 0/9$)، افزایش تبدیل، در نتیجه شاخه و اتصالات عرضی بیشتر و افزایش گرانیوی بیشتر می‌شود. این افزایش در گرانیوی تعامل بین مولکول‌های واکنش دهنده را کاهش می‌دهد به این ترتیب، ثابت سرعت تشکیل شبکه کاهش می‌یابد.

جدول ۵ مقایسه میزان عمر کاربری در سه فرمول بندی متفاوت در میزان R [۲۸]

مقدار عمر کاربری دقیقه	میزان r	دمای پخت شدن	درصد رزین HTPB (M ۴۵R) (HT۴۵or R)	درصد کاتالیزور پخت FeAA	درصد عامل پخت کننده TDI	نرم کننده DEHA	درصد عامل اکسنده RDX	شماره فرمول بندی
۳۰۰	۱/۱	۶۰°C	۰,۰۰۰۳	۰/۰۰۱۷	۱۰/۷۵	۵/۹۴۸	۸۳	۱
۲۵۰	۱/۰۰	۶۰°C	۰,۰۰۰۳	۰/۰۰۱۷	۱۰/۷۵	۵/۹۴۸	۸۳	۲
۴۱۵	۰/۹	۶۰°C	۰,۰۰۰۳	۰/۰۰۱۷	۱۰/۷۵	۵/۹۴۸	۸۳	۳

این گونه بیان کرد که با افزایش مقدار R مقدار گروه ایزوسیانات عامل پخت IPDI نسبت به عامل OH رزین HTPB بیش تر شده، طبق انتظار می بایست با افزایش مقدار واکنش دهنده، واکنش سریع تر انجام شود؛ ولی به دلیل این که گروه ایزوسیانات اضافی به صورت مانع مولکولی و واکنشی اثر خود را اعمال می کند باعث کندتر شدن واکنش نسبت به نمونه با R به مقدار ۱/۰ می شود و مقدار عمر کاربری آن بیش تر از نمونه با R=۱/۰ می شود. طبق قانون حالت گذار که قانونی برای عملکرد مواد در معادله واکنش است، برای این که مواد واکنش دهنده با یک دیگر واکنش دهند و فرآورده تشکیل شود باید ابتدا مواد واکنش دهنده در کنار یکدیگر قرار گیرند و بعد از تأمین انرژی فعال سازی و عبور از حالت گذار تبدیل به فرآورده شوند؛ اما اگر عاملی به عنوان مانع از قرار گرفتن مواد واکنش دهنده در کنار یکدیگر جلوگیری کند؛ نتیجه آن کند شدن واکنش و زیاد شدن عمر کاربری است.

مقادیر عمر کاربری در چهار سامانه پیونددهنده برپایه HTPB در حضور کاتالیزور پخت DBTDL کم تر از کاتالیزور پخت TPB است. دلیل این امر، واکنش پذیری و فعالیت بیش تر کاتالیزور پخت DBTDL نسبت به TPB است. کاتالیزور پخت DBTDL انرژی فعال سازی کم تری نسبت به TPB دارد و در نتیجه، سرعت واکنش تشکیل یورتان و عمل پخت در حضور کاتالیزور DBTDL بیش تر می شود و مقدار عمر کاربری آن کم تر می شود.

یورتان) در مقادیر مختلف r رسم شده که آن را در شکل ۹ مشاهده می کنید. در اینجا مشاهده می کنید که نرخ انرژی فعال سازی (E) برای شبکه های در حال پخت، در $r < ۱$ کاهش پیدا می کند و پس از آن بسیار قابل توجه می شود [۲۷].

مقایسه میزان عمر کاربری در سه فرمول بندی کامپوزیت پرانرژی که تنها تفاوتشان در میزان R آن ها است در جدول ۵ ارائه شده است [۲۸].

۵ نتیجه گیری

با توجه به بررسی اثر کاتالیزور پخت و مقدار R روی عمر کاربری و خواص مکانیکی سامانه پیونددهنده، نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

۱ با اعمال تغییرات در مقدار کاتالیزور پخت، عمر کاربری هم تغییر می کند. با افزایش درصد میزان کاتالیزور پخت به واکنش، عمر کاربری کاهش می یابد و برعکس.

۲ با افزایش یا کاهش مقدار کاتالیزور پخت، واکنش پخت شدن یا نشدن سامانه پیونددهنده به وقوع می پیوندد.

۳ با افزایش مقدار R در نمونه های سامانه پیونددهنده برپایه HTPB روند کاهش میزان عمر کاربری نیز مشاهده می شود. برای مثال با افزایش R از مقدار ۰/۸ تا ۱/۰ میزان عمر کاربری کاهش می یابد؛ اما نکته قابل توجه آن است که با افزایش مقدار R از ۱/۰ به ۱/۱ عمر کاربری نیز کاهش می یابد، که می توان دلیل آن را

مراجع

1. Cucksee M.T., Allen H. C., Extension of Pot Life of HTPB Composite Propellants by Phosphine Oxides, *U.S. Patent No. 3,974,004.*, **1976**.
2. Cucksee M.T., and Allen H. C., ,Pot life Extension of Isocyanate Cured Propellants by Aziridine Compounds, *U.S. Patent No. 4,019, 933*, **1977**.
3. Sanden, Roland., Method for Extension of Pot Life in Curing Reactions, U.S. Patent No. 4,493,916, **1985**.
4. Tokui H., Iwama A., Pot Life Problem And Its Measure With a Reduced Smoke Propellant Production, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 16, 105-109, **1991**..
5. Muthaiah R., Manjari R., Krishnamurthy V.N., Rheology of HTPB Propellant: Effect of Mixing Speed and Mixing Time, *Defence Science Journal*, 43, 167-172, **1993**.
6. Govindan G., Athithan S., Studies on Curing of Polyurethane Propellant Binder System, Propellants, *Explosives, Pyrotechnics*, 19, 240-244, **1994**.
7. Rodić V., Petrić M., The Effect of Additives on Solid Rocket Propellant Characteristics, *Scientific Technical Review*, 54, 9-14, **2004**.
8. Mahanta, A. I., Dharmasakti, and P. Pattnayak, Rheological Behaviour of HTPB-Based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate, *Defence Science Journal*, 57, 435, **2007**.
9. Vesna R. , Petric M., The Effect of Curing Agents on Solid Composite Rocket Propellant Characteristics. *Scientific-Technical Review*, 1, 46-50, **2005**.
10. Jawalkar S. N., Influence of Bicurative on Processibility of Composite Propellant, *Defence Science Journal*, 57, 669-675, **2007**.
11. Bina K., Kannan C. K., Ninan K., DSC Study on the Effect of Isocyanates and Catalysts on the HTPB Cure Reaction, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78, 753-760, **2004**.
12. Catherine K.B., Krishnan K., Ninan K. N., DSC Study on Cure Kinetics of HTPB-IPDI Urethane Reaction, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59, 93-100, **2000**.
13. Flon J.D., Andreasson S., Liljedahl M., Oscarson C., Wanhatalo M., Wingborg N., Solid Propellants based on ADN and HTPB, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, **2011**.
14. Jangid S. Kumar, Talawar M., Singh M.K., Nath T., Experimental Studies on Advanced Sheet Explosive Formulations Based on 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexaazaisowurtzitan (CL-20) and Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB), and Comparison with a RDX-Based System, *Central European Journal of Energetic Materials*, 13, 135-147, **2016**.
15. Hui M. Yu-Cun L., Tao C., Tuo-Ping H., Jia-Hu G., Yan-Wu Y., Jun-Ming Y., Jian-Hua W., Ning Q., Liang Z., Kinetic Studies on the Cure Reaction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane With Variable Catalysts by Differential Scanning Calorimetry, *E-Polymers.*, 17, 89-94, **2017**.
16. Jiahu G., Chai T., Liu Y., Cui J., Kinetic Research on the Curing Reaction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane Binder System via FT-IR Measurements, *Coatings*, 8, 175-185, **2018**.
17. Yapeng O., Qingjie J., Shi Y., Yanli Z., Influence of Bismuth Complex Catalysts on the Cure Reaction of Hydroxyl-terminated Polyether-based Polymer Bonded Explosives, 15, 131-149, **2018**.
18. Lee S., J. H. Choi., I. Hong., J. W. Lee., "Curing Behavior of Polyurethane as a Binder for Polymer-Bonded Explosives, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 980-985, **2015**.
19. Ya-Peng O., Chang S.J., Bai-lei Zhang B.L., Effect of Bismuth-Containing Catalysts on HTPB Curing Kinetics, *Chinese Journal of Energetic Materials*, 6 , 017, **2015**.
20. Lee S., J. H. Choi., I. Hong., J. W. Lee., Polyurethane Curing Kinetics for Polymer Bonded Explosives: HTPB/IPDI Binder, *Korean Journal of Chemical Engineering.*, 32, 1701-1706, **2015**.
21. Sekkar V. K. , Devi A., and Ninan K., Rheo Kinetic Evaluation on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene, *Journal of Applied Polymer Science.*, 79, 1869-1876, **2001**.
22. Manohar S., Kanungo B. K., Bansal T. K., Kinetic Studies on Curing of Hydroxy Terminated Polybutadiene Prepolymer Based Polyurethane Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 842-846, **2002**.
23. Mahanta A.K., Goyal M., Pathak D.D., Rheokinetic Analysis of Hydroxy Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Slurry, *Journal of Chemistry*, 7, 171-179, **2010**.
24. Chai T ., Liu Y .C., Ma H., Rheokinetic Analysis on the Curing Process of HTPB-DOA-MDI Binder System, in IOP-conference Series: Materials Science and Engineering, *IOP Publishing*, 137, 1-7, **2016**.
25. Manohar S., Kanungo B. K., and Bansal T. K., Kinetic Studies on Curing of Hydroxy Terminated Polybutadiene Prepolymer Based Polyurethane Networks, *Journal of Applied*

Polymer Science, 85, 842-846, **2002**.

26. Sekkar V., Raunija T.S.K., Issues Related with Pot Life Extension for Hydroxyl Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Binder System. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.*, 40, 267-274, **2015**.

27. Sekkar V., Raunija T.S.K., Hydroxyl-Terminated Poly-

butadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art, *Journal of Propulsion and Power.*, 31, 16-35, **2014**.

28. Perrault, Guy, Roger Lavertu, and Jean-Francois Drolet. High-Energy Explosive or Propellant Composition. *U.S. Patent No. 4, 289,551*, **1981**.