

بررسی اثر ریزساختار پیش‌پلیمر و نسبت واکنشگرها بر ساختار و ویژگی‌های پلی‌بوتادی‌ان نیترودار شده با انتهای هیدروکسیل (Nitro-HTPB)

میلاذ قانع قره باغ، عباس کبریت چی*⁺

گروه مهندسی شیمی، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

مهملدی اشرفی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

چکیده: پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) به عنوان چسب کامپوزیت‌های پرانرژی، به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. این چسب خنثی ۱۰ تا ۱۵٪ وزنی این ترکیب‌ها را شامل می‌شود که در صورت پرانرژی شدن، محتوای انرژی را افزایش داده و خواص فیزیکی و شیمیایی HTPB اولیه نیز تا حدود زیادی حفظ می‌شود. اتصال عاملیت نیترو به زنجیره اصلی HTPB (نیترودار کردن) یک روش مناسب برای پرانرژی کردن آن می‌باشد. روش‌های مرسوم نیتراسیون مانند استفاده از مخلوط اسیدها، دی‌نیتروژن پتوکسید و نیترومر کوراسیون-دمر کوراسیون، سبب تخریب زنجیره اصلی HTPB می‌شوند. در این پژوهش، از روش جدید نیترودار کردن با معرف نیتریل یدید برای عامل دار کردن HTPB با گروه‌های نیترو استفاده شده است که طی آن پیوندهای دوگانه و زنجیره اصلی رزین دچار تخریب نمی‌شود. به منظور حفظ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی یگانه HTPB، میزان نیترودار کردن به ۱۰ تا ۱۵٪ از پیوندهای دوگانه محدود می‌شود. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر ریزساختار پیش‌پلیمر HTPB و نسبت واکنشگرهای استفاده شده بر فرایند نیترودار کردن و ساختار HTPB است. بدین منظور، چهار نمونه پلی‌بوتادی‌ان نیترودار شده با انتهای هیدروکسیل (Nitro-HTPB) از دو نوع HTPB با ریزساختارهای متفاوت و با استفاده از دو نسبت گوناگون از واکنشگرها سنتز شد. سپس نمونه‌ها با استفاده از آزمون‌های FT-IR و ¹HNMR مشخصه‌یابی شدند و پارامترهایی مانند درصد نیترودار کردن، ریزساختار و رفتار رئولوژیکی آن‌ها مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت. مطابق نتیجه‌ها، رزین‌های سنتز شده از HTPB با وزن مولکولی پایین‌تر و دارای ریزساختار ترانس بیش‌تر، در یک نسبت ثابت از واکنشگرها و شرایط محیطی، به ترتیب فراورده‌هایی با گرانروی پایین‌تر و دارای درصد نیترو بالاتر به دست می‌دهند. همچنین نمونه‌هایی با درصد نیترو بالاتر، دارای گرانروی بالاتر و پات لایف کم‌تری هستند. با در نظر گرفتن همه پارامترها، می‌توان ادعا نمود که رزین NHA1 با میزان نیترودار کردن ۱۲٫۲٪ از میان رزین‌های سنتز شده (با درصد‌های نیترو به میزان ۳٫۱، ۴٫۱، ۱۲٫۲ و ۱۷٫۶٪)، پتانسیل خوبی برای استفاده به‌عنوان چسب در کامپوزیت‌های پرانرژی دارد.

واژه‌های کلیدی: چسب؛ سنتز رزین Nitro-HTPB؛ طیف‌سنجی FT-IR؛ طیف‌سنجی ¹HNMR؛ رفتار رئولوژیکی.

KEYWORDS: Binder; Synthesis of Nitro-HTPB resin; FT-IR Spectroscopy; ¹HNMR Spectroscopy and Rheological behavior.

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: a.kebritchi@ippi.ac.ir

مقدمه

کامپوزیت‌های پرانرژی منبعی مهم برای استفاده در سامانه‌های فضایی به شمار می‌روند. فرمول‌بندی مربوط به این ترکیب‌ها به طور عموم شامل چسب، نرم‌کننده، پرکننده پرانرژی، عامل پیوندی، عامل پخت، اصلاح‌کننده نرخ سوزش و سایر موردها می‌باشد [۱]. در این میان، چسب با مرطوب‌سازی اجزای جامد، یک فضای زمینه‌ای را فراهم می‌سازد که فرمولاسیون در بدنه‌های موردنظر قالب‌گیری شود [۲]. پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB)^(۱) در سطح جهانی مورد استفاده قرار می‌گیرد و موفقیت آن از نقطه‌نظر مکانیکی و ایمنی به خوبی شناخته شده است [۳]. این چسب خشکی، ۱۰ الی ۱۵ درصد وزنی این ترکیب‌ها را شامل می‌شود؛ بنابراین نیاز به جابه‌جایی این جرم بی‌اثر با یک پلیمر پرانرژی احساس می‌شود. کامپوزیت‌های بر پایه پلیمرهای پرانرژی برای جایگزینی با کامپوزیت‌های بر پایه HTPB، باید در زمینه‌هایی چون خواص مکانیکی مناسب، بارپذیری جامد بالا و سازگاری خوب با سایر اجزای این ترکیب‌ها، عملکرد مناسبی داشته باشند. از این رو نیاز به یک پلیمر پرانرژی وجود دارد که افزون بر بالا بردن محتوای انرژی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مشابه با HTPB داشته باشد. اگر HTPB به طور مناسبی با گروه‌های پرانرژی عامل‌دار شود، انتظار می‌رود که با حفظ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی یگانه HTPB، کارایی کامپوزیت‌های پرانرژی نیز بهبود یابد [۴].

تلاش‌ها برای معرفی گروه‌های پرانرژی مورد استفاده در پلیمرها با استفاده از روش‌های رایج مانند نیتراسیون با نیتریک اسید یا مخلوطی از اسیدها و نیز نیتراسیون به روش نیترومرکوراسیون - دمرکوراسیون، منجر به تخریب زنجیر اصلی^(۲) پلیمر و تشکیل اتصالات‌های عرضی پلیمر با تشکیل مواد نامحلول شده است [۵]. یک مطالعه مقدماتی در رابطه با نیتراسیون با استفاده از دی‌نیتروژن پنتوکسید^(۳) (N₂O₅) نشان داد که HTPB به طور مستقیم می‌تواند با افزایش مولکول N₂O₅ به پیوند دوگانه کربن - کربن نیترو شود و در عین حال زنجیر اصلی دست نخورده باقی بماند [۶]. با این حال، این روش منجر به تخریب مقدار چشمگیری از پیوندهای دوگانه زنجیر اصلی HTPB می‌شود. به تازگی یک روش نوین با استفاده از نیتریل دید (NO₂I)

به عنوان معرف فعال مورد توجه قرار گرفته است که در نیترودار کردن HTPB به کار می‌رود. در واقع این روش، منجر به سنتزی آسان و به دست آمدن فراورده‌ای خالص بدون تخریب زنجیر اصلی می‌شود [۷].

این روش سنتز Nitro HTPB با استفاده از سدیم نیتريت و ید، روشی تک مرحله‌ای است که در شکل ۱ نشان داده شده است [۸]. به منظور حفظ خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد HTPB، عامل‌دار کردن با گروه پرانرژی NO₂ به ۱۰ الی ۱۵ درصد پیوندهای دوگانه محدود می‌شود [۴].

در این پژوهش، به منظور بررسی اثر ساختار HTPB بر فرایند نیترودار کردن، دو نوع HTPB با ریزساختار و ویژگی‌های متفاوت به عنوان پیش‌پلیمر اولیه جهت عامل‌دار کردن با گروه نیترو انتخاب شد. هر کدام از این پیش‌پلیمرها با روش سنتز بالا ولی با دو نسبت گوناگون از واکنشگرهای سدیم نیتريت و ید، عامل‌دار شدند؛ بنابراین چهار فراورده از رزین Nitro-HTPB با ریزساختار، درصد نیترو، گرانی و میزان پات‌لایف^(۴) گوناگون به دست آمد که علت و چگونگی آن مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. فراورده‌ی بهینه با توجه به اطلاعات به دست آمده انتخاب شد و مورد ارزیابی بیش‌تر قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

دو نوع HTPB صنعتی با نام‌های HTPB-A و HTPB-B به ترتیب دارای جرم مولکولی عددی ۲۸۱۰ و ۳۰۹۰ g/mol است که توسط کروماتوگرافی ژل تراوایی^(۵) اندازه‌گیری شده است. دانسیته HTPB-A و HTPB-B به ترتیب ۰/۸۸۹ و ۰/۸۹۷ g/mL و گرانی آن‌ها در دمای ۴۰°C به ترتیب ۵/۲۸ و ۵/۴۶ Pa.s اندازه‌گیری شد. عدد هیدروکسیل HTPB-B برابر ۳۸/۲ KOH/g است. مواد اولیه برای سنتز رزین شامل اتیل استات، سدیم نیتريت، اتیلن گلیکول، ید، سدیم تیوسولفات، سدیم هیدروژن کربنات، سدیم کلرید، سدیم سولفات خشک و متانول است. همه حلال‌ها و مواد شیمیایی بدون خالص‌سازی پیشین، از شرکت Merck تهیه شدند.

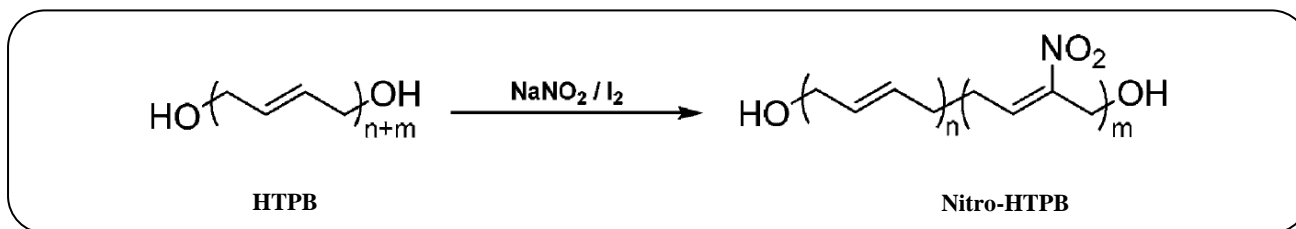
(۱) Hydroxyl terminated polybutadiene

(۲) Backbone

(۳) Dinitrogen pentoxide

(۴) Potlife

(۵) Gel Permeation Chromatography



شکل ۱- روش سنتز رزین Nitro-HTPB [۸].

دستگاه‌ها

طیف FT-IR نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتر Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR ساخت کشور آمریکا در بازه‌ی طول موج $450-4000 \text{ cm}^{-1}$ به دست آمد. طیف $^1\text{H-NMR}$ نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتر بروکر ساخت کشور آلمان با فرکانس ۵۰۰ MHz در حلال کلروفرم دوتره شده (CDCl_3) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری گرانیوی نیز توسط دستگاه ویسکومتر Brookfield مدل LVDP-II+P ساخت کشور آمریکا صورت گرفت.

روش‌ها

HTPB (۴ mmol معادل ۱۰/۲ g) در درون یک بالن ته‌گرد در حلال اتیل استات (۱۲۰ mL) حل شد. محلولی از سدیم نیتريت (۲۵۶ mmol معادل ۱۷/۶۶ g) در حلال اتیلن گلیکول/آب (۶ mL) اتیلن گلیکول + ۱۴ mL آب) به محلول پیشین افزوده شد. محتوای ظرف واکنش در دمای محیط هم‌زده شد و ید (۹۶ mmol معادل ۲۴/۲۷ g) به تدریج به ظرف واکنش افزوده شد. هم‌زدن پیوسته محلول به مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای اتاق ادامه یافت. سپس، فاز آلی بالایی جدا شد و جهت انجام فرایند یدزدایی، محلول ۱۰٪ آبی سدیم تیوسولفات به ظرف واکنش افزوده شد و یک محلول بی‌رنگ به‌دست آمد. محلول پیشین با محلول‌های سدیم هیدروژن کربنات و سدیم کلرید اشباع شسته و با سدیم سولفات بدون آب، خشک شد و پس از قرار دادن در تبخیرکن چرخان^(۱)، حلال جدا شد. فراورده‌ی به‌دست آمده با متانول شسته و خالص شد و سرانجام فراورده‌ی قرمز قهوه‌ای Nitro-HTPB به دست آمد [۹، ۴].

در این پژوهش به منظور بررسی و مقایسه اثر ریزساختار پیش‌پلیمر اولیه (HTPB) بر فراورده‌های پایانی و نیز اثر نسبت واکنشگرهای ید و سدیم نیتريت بر فرایند نیترودار کردن، سنتز

با دو نسبت متفاوت از واکنشگرها انجام گرفت. برای نسبت دوم با توجه به مراجع، مقدار سدیم نیتريت مصرفی 101 mmol معادل ۷g و مقدار ید $39/5 \text{ mmol}$ معادل ۱۰ g اندازه‌گیری شد [۱۰]. در ادامه، نمونه‌های Nitro-HTPB سنتز شده با نسبت اول، NH1 و نمونه‌های Nitro-HTPB سنتز شده با نسبت دوم، NH2 نامگذاری می‌شود.

نتیجه‌ها و بحث

سنتز انواع Nitro-HTPB

دو نوع HTPB متفاوت با نام‌های HTPB-A و HTPB-B با ویژگی‌های پیشین جهت سنتز رزین Nitro-HTPB به کار گرفته شد. به دنبال آن، چهار نمونه سنتزی Nitro-HTPB با نام‌های NHA1، NHA2، NHB1 و NHB2 سنتز شد. چگونگی نام‌گذاری نمونه‌ها مطابق جدول ۱ توضیح داده شده است. حرف‌های A و B نشان‌دهنده نوع HTPB به کار برده شده و عدد‌های ۱ و ۲ نمایانگر نسبت واکنشگر سدیم نیتريت و ید به کار گرفته شده در سنتز Nitro-HTPB است. HTPB-A، HTPB-B، NHA1 و NHA2 برای سنتز رزین‌های HTPB-A، HTPB-B، NHB1 و NHB2 هستند. دو نمونه HTPB اولیه و چهار نمونه رزین سنتز شده Nitro-HTPB، در شکل ۲ نمایش داده شده‌اند.

مقدار واکنش‌گرهای سدیم نیتريت و ید، مقدار حلال اتیل استات، دما و زمان واکنش به عنوان پارامترهای مؤثر در سنتز Nitro-HTPB به شمار می‌روند. مقدار حلال اتیل استات مصرفی در مقدارهای ثابتی از سدیم نیتريت و ید، با راندمان فراورده رابطه‌ای مستقیم و با میزان نیترو شدن آن رابطه عکس دارد. همچنین مدت زمان زمان ۲۴ ساعت و دمای محیط، به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شده‌اند [۹].

از میان چهار رزین Nitro-HTPB سنتز شده، آزمون‌های FT-IR و $^1\text{HNMR}$ جهت شناسایی ویژگی‌های مربوط به

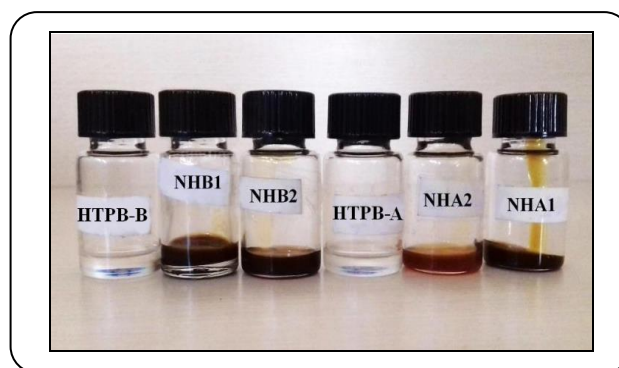
(۱) Rotary evaporator

جدول ۱- معرفی نمونه‌ها و نسبت‌های گوناگون استوکیومتری واکنشگرها در سنتز رزین Nitro-HTPB.

ردیف	کد نمونه	کد نوع HTPB	مقدار HTPB (mmol)	نسبت سدیم نیتريت / ید استفاده شده	سدیم نیتريت (mmol)	ید (mmol)	دما (°C)	مدت زمان هم‌زدن (h)	درصد نسبی نیترودار کردن* (%)
۱	NHA1	HTPB-A	۴	نسبت ۲	۲۵۶	۹۶	دمای محیط	۲۴	۱۲٫۲
۲	NHA2	HTPB-A		نسبت ۱	۱۰۱	۳۹٫۵			۴٫۱
۳	NHB1	HTPB-B		نسبت ۲	۲۵۶	۹۶			۱۷٫۶
۴	NHB2	HTPB-B		نسبت ۱	۱۰۱	۳۹٫۵			۳٫۱

* درصد نسبی نیترودار کردن از طریق $^1\text{H-NMR}$ و مقایسه انتگرال زیر پیک در ناحیه اولفین نیترو شده با ناحیه اولفین کل، به دست می‌آید.

ویژگی‌ها و موقعیت پیوندهای مربوط به چهار نمونه رزین Nitro-HTPB با بهره‌گیری از طیف‌سنجی FT-IR به دست آمد و با مراجع مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت. مطابق جدول ۲ موقعیت پیوندهای چهار نمونه رزین سنتز شده (شامل ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل) در این پژوهش، با موقعیت پیوند مربوط به رزین Nitro-HTPB ارایه شده در سایر پژوهش‌ها همخوانی کامل دارد.



شکل ۲- نمونه‌های رزین سنتز شده Nitro-HTPB.

بررسی طیف‌های مربوط به آزمون طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$

شکل ۵، طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به را در حلال کلروفرم (CDCl_3) نشان می‌دهد. با استناد به مراجع، پیک‌های ناحیه‌ی ۴٫۸۵ تا ۵٫۷۲ ppm مربوط به پروتون‌های اولفینی (H_a) و اولفینی وینیلی (H_d و H_c) هستند. پیک ناحیه ۷٫۰۸ ppm نیز مربوط به پروتون نیترو اولفینی (H_b) است که به علت نزدیکی با گروه کشنده $-\text{NO}_2$ ناپوشیده شده است. همچنین پیک‌های ناحیه ۴٫۰۲ تا ۴٫۱۷ ppm نیز مربوط به گروه $-\text{CH}_2\text{OH}$ است که بسته به این که این گروه در انتهای زنجیر به آرایش‌های گوناگون سیس، ترانس و وینیل متصل باشد، سه پیک جدا از هم را نشان می‌دهد (پیک ۴٫۰۸ ppm مربوط به $-\text{CH}_2\text{OH}$ متصل به وینیل و پیک اطراف ۴٫۱۱ ppm مربوط به $-\text{CH}_2\text{OH}$ متصل به ترانس و پیک ۴٫۱۳ ppm مربوط به $-\text{CH}_2\text{OH}$ متصل به سیس می‌باشد). گروه هیدروکسیل آلیلی نیز در ناحیه ۲٫۶ تا ۴٫۰ ppm ظاهر شده است. سیگنال دیده شده در ناحیه ۲٫۳۶ ppm، مربوط به پروتون‌های ناپوشیده آلیفاتیک می‌باشد [۹-۱۱، ۴]. مقایسه انتگرال زیر منحنی در دو ناحیه اولفینی (ناحیه وینیل نیز در نظر گرفته شد) و ناحیه نیترو اولفینی برای نمونه NHA1، نشان می‌دهد که درصد نیترو حدود ۱۲٫۲٪ است.

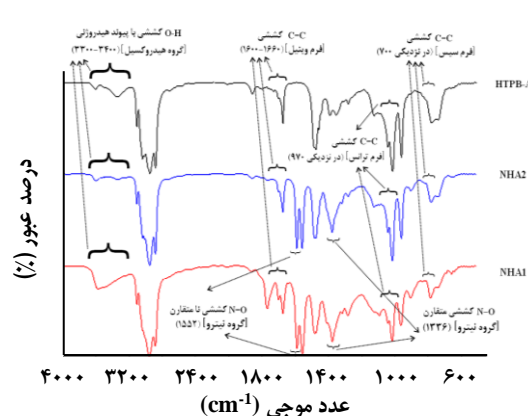
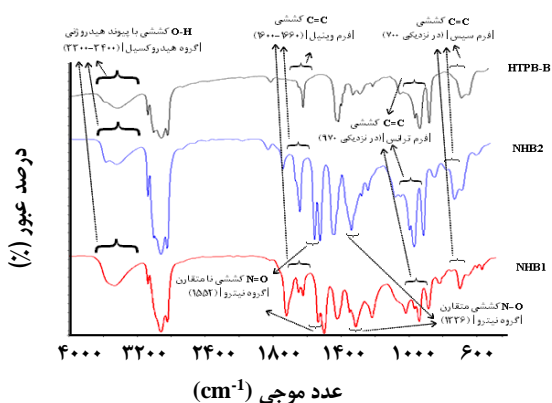
گروه‌های شیمیایی و ریزساختار رزین‌های سنتز شده انجام شد؛ همچنین رفتار رئولوژیکی مربوط به رزین‌ها بررسی شد. در ادامه به بررسی ویژگی‌های گوناگون نمونه‌های Nitro-HTPB و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌ها پرداخته شده است.

بررسی طیف‌های مربوط به آزمون طیف‌سنجی FT-IR

مقایسه طیف‌های FT-IR مربوط به نمونه‌های NHA1 و NHA2 به همراه رزین خالص مورد استفاده در سنتز آن‌ها (HTPB-A) در شکل ۳ و مقایسه طیف‌های FT-IR مربوط به نمونه‌های NHB1 و NHB2 به همراه پیش‌اولیه مورد استفاده در سنتز آن‌ها (HTPB-B) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پیک‌های مشاهده شده در 3541 cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل بوده و پیک 3333 cm^{-1} مربوط به فرم سیس، پیک 1640 cm^{-1} مربوط به شکل وینیل و پیک 968 cm^{-1} مربوط به شکل ترانس گروه $\text{C}=\text{C}$ کششی در HTPB و Nitro-HTPB است. پیک‌های نوین دیده شده در بازه‌ی 1336 cm^{-1} و 1552 cm^{-1} طیف NHA1، نیز مربوط به گروه $-\text{NO}_2$ می‌باشد که تأییدی بر سنتز Nitro-HTPB می‌باشد.

جدول ۲- ویژگی‌ها و موقعیت پیوندها در طیف FT-IR مربوط به چهار نمونه سنتزی Nitro-HTPB در مقایسه با مراجع.

موقعیت پیوند (cm ⁻¹)				مشخصه				ردیف		
مراجع				در این پژوهش					گروه مربوط به پیک	پیوند مربوط به پیک
				کد نمونه						
[۱۱]	[۱۰]	[۹]	[۴]	NHB2	NHB1	NHA2	NHA1			
۳۴۰۰-۳۳۰۰	۳۴۴۰	۳۴۳۴	۳۴۴۵	۳۴۴۸	۳۴۶۰	۳۵۷۶	۳۵۴۱	هیدروکسیل (OH)	O-H کششی با پیوند هیدروژنی	۱
در نزدیکی ۷۰۰	۷۲۹	-	-	۷۳۴	۷۲۸	۷۳۰	۷۳۳	Cis	C=C کششی	۲
در نزدیکی ۹۷۰	۹۶۷	-	-	۹۶۹	۹۶۷	۹۶۷	۹۶۸	Trans	C=C کششی	۳
۱۶۶۰-۱۶۰۰	-	۱۶۴۰	۱۶۴۰	۱۶۴۰	۱۶۴۰	۱۶۴۰	۱۶۳۹	Vinyl (آلکن)	C=C کششی	۴
۱۳۹۰-۱۳۰۰۰	۱۳۳۹	۱۳۳۶	۱۳۳۶	۱۳۳۷	۱۳۳۶	۱۳۳۷	۱۳۳۶	نیترو (NO ₂)	N-O کششی متقارن	۵
۱۶۰۰-۱۵۳۰	۱۵۲۴	۱۵۲۱	۱۵۲۰	۱۵۵۴	۱۵۵۲	۱۵۵۳	۱۵۵۲	نیترو (NO ₂)	N=O کششی نامتقارن	۶



شکل ۴- مقایسه طیف‌های مربوط به نمونه‌های NHB2، NHB1 و HTPB-B

شکل ۳- مقایسه طیف‌های FT-IR مربوط به نمونه‌های NHA1، NHA2 و HTPB-A

براساس طیف‌های ¹HNMR به دست آمده و با توجه به معادله‌های (۱) و (۲)، میزان درصد نسبی نیترودار کردن را می‌توان با استفاده از انتگرال‌های زیرمنحنی به‌دست آورد؛ در این معادله داریم:

T: تعداد کل پروتون‌های اولفینی و وینیلی (نیترو نشده و غیرنیترو شده)

$$H_a + H_d: \text{تعداد پروتون‌های اولفینی و وینیلی غیرنیترو شده}$$

$$H_b: \text{تعداد پروتون نیترو اولفینی}$$

$$N\%: \text{درصد نیترودار کردن اولفین‌ها}$$

درصد نیترودار کردن نمونه‌های سنتزی با توجه به معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شد؛ درصدهای نیترو برای نمونه‌های رزین

مطابق جدول ۳، نوع پروتون و محدوده پیک‌های مربوط به نمونه‌های سنتز شده Nitro-HTPB آورده شده است.

محاسبه درصد نیترودار کردن

با استناد به مراجع [۴، ۹-۱۱]، معادله‌های زیر برای محاسبه درصد نسبی نیترودار کردن Nitro-HTPB استفاده شد. فرمول محاسبه درصد نیترودار کردن:

$$T = (H_a + H_d) / 2 + H_b \quad (1)$$

$$N\% = (H_b / T) \times 100 \quad (2)$$

جدول ۳- نوع پروتون و محدوده پیک‌های مربوط به نمونه‌های سنتز شده Nitro-HTPB.

ردیف	نوع پروتون	محدوده پیک یا پیک‌های مربوطه (ppm)								
		در این پژوهش								
		کد نمونه								
		[۱۰]	[۴]	[۹]	NHB2	NHB1	NHA2	NHA1		
۱	پروتون‌های اولفینی (H _a) و اولفینی وینیلی (H _c و H _d)	۴,۸۵ - ۵,۷۲	۴,۸۲ - ۵,۷۲	۴,۸۰ - ۵,۷۵	۴,۸۰ - ۵,۷۵	۴,۸۲ - ۵,۷۲	۴,۸۲ - ۵,۷۱	۴,۸۵ - ۵,۷۲		
۲	پروتون نیترو اولفینی (H _b)	۷,۰۸	۷,۰۸	۷,۱۰	۷,۱۰	۷,۱۰	۷,۰۹	۷,۰۸		
۳	گروه -CH ₂ OH	وینیل	۴,۰۲	۴,۰۸	۴,۰۸	۳,۹۴	۳,۹۵	۴,۰۸	۴,۰۱	۴,۰۸
		ترانس	تا	تا	تا	تا	۱	تا	تا	تا
		سیس	۴,۱۷	۴,۱۳	۴,۱۳	۴,۱۳	۴,۲۱	۴,۲۰	۴,۱۴	۴,۱۴
۴	پروتون‌های ناپوشیده آلیفاتیک	۲,۶۳	۲,۶۳	۲,۶۳	۲,۶۳	۲,۶۳	۲,۶۳	۲,۶۳	۲,۶۳	

NHA1، NHA2، NHB1 و NHB2 به ترتیب ۱۲,۲، ۴,۱، ۱۷,۶ و ۳,۱٪ به دست آمد.

بررسی ریزساختار

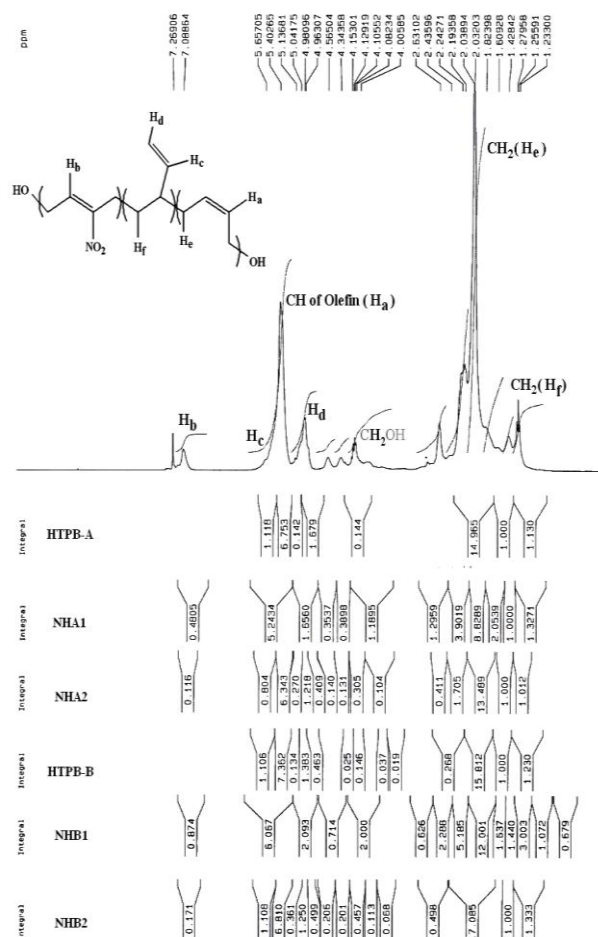
اطلاعات مربوط به ریزساختار زنجیر اصلی و ریزساختار انواع گروه‌های انتهایی هیدروکسیل در نمونه‌های HTPB و نمونه‌های سنتز شده Nitro-HTPB، با استفاده از آزمون طیف‌سنجی ¹HNMR به دست آمد. مطابق جدول ۴، از بررسی طیف‌های به دست آمده می‌توان اطلاعات مفیدی نظیر نسبت ریزساختار (سیس، ترانس و وینیل) زنجیر اصلی و نسبت ریزساختار انواع گروه‌های انتهایی هیدروکسیل را با استناد به روش ذکر شده در مرجع [۱۲] به دست آورد.

مطابق معادله‌های (۳) تا (۵)، مولفه‌های a₁ و a₂ مربوط به پیک‌های ناحیه پروتون‌های اولفینی و مولفه‌های a₃، a₄ و a₅ مربوط به پیک‌های پروتون‌های آلیفاتیک است. همچنین مولفه‌های x، y و z به ترتیب نمایانگر محتوای vinyl-1,2، cis-1,4 و trans-1,4 مربوط به HTPB می‌باشد.

$$x = 2a_2 / (2a_1 + a_2) \quad (3)$$

$$y = [(2a_3 - a_2)(2a_1 - a_2)] / [(2a_3 - a_2 + 2a_4)(2a_1 + a_2)] \quad (4)$$

$$z = [2a_4(2a_1 - a_2)] / [(2a_3 - a_2 + 2a_4)(2a_1 + a_2)] \quad (5)$$



شکل ۵- طیف ¹HNMR مربوط به نمونه‌ها به همراه عدد انتگرال زیر منحنی.

جدول ۴ - اطلاعات مربوط به بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$.

ردیف	کد نمونه	ریزساختار زنجیر اصلی* (%)			ریزساختار هیدروکسیل (%)			درصد نیترودار کردن (%)
		V	T	C	V	T	C	
۱	HTPB-A	۱۵,۱	۶۷,۶۷	۱۷,۲۳	۲۵	۶۲,۵	۱۲,۵	
۲	NHA1	۲۷,۲۸	۵۳,۹۴	۱۸,۷۸	۱۱,۸	۴۳,۸	۴۴,۴	
۳	NHA2	۱۴,۶۳	۶۴,۴۹	۲۰,۸۸	۷,۵	۴۸,۴	۴۴,۱	
۴	HTPB-B	۱۹,۲۷	۶۹,۸۷	۱۰,۸۶	۲۸,۶	۶۱,۹	۹,۵	
۵	NHB1	۲۹,۴۲	۵۲,۴۸	۱۸,۱	۲۲	۵۰,۲	۲۷,۸	
۶	NHB2	۱۵,۷	۶۰,۱	۲۴,۲	۶,۹	۵۱,۷	۴۱,۴	

* V: Vinyl-1,2 و T: Trans-1,4، C: Cis-1,4

سامانه چسب برپایه HTPB، 70000 cP (Ln آن معادل ۱۱/۱۵ است) در نظر گرفته شده است. بنابراین اندازه‌گیری ویسکوزیته همه نمونه‌ها تا رسیدن به عدد 70000 cP (به عنوان مبنا) انجام شده است.

اندازه‌گیری ویسکوزیته نمونه‌ها در دمای 40°C و بررسی مدت‌زمان نسبی پات‌لایف نمونه‌ها

رفتار رئولوژیکی مربوط به نمونه‌های رزین سنتز شده Nitro-HTPB مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های ۶ و ۷، روند تغییرهای Ln (گرانروی) نسبت به زمان مربوط به سامانه چسب نمونه‌ها را در دمای 40°C را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با گذشت زمان، گرانروی به صورت خطی افزایش می‌یابد. این امر به دلیل تشکیل اتصالات عرضی و افزایش وزن مولکولی در نتیجه‌ی شاخه‌ای شدن پلیمر به دلیل پخت سامانه چسب HTPB-TDI می‌باشد. TDI دارای ساختار آروماتیکی و دو ایزومری ۴,۲ و ۶,۲ با نسبت ۸۰:۲۰ می‌باشد. در نتیجه انتظار می‌رود دو مرحله افزایش گرانروی در نمودار دیده شود. در مرحله اول، بیش‌تر ایزومری ۴,۲ به دلیل واکنش‌پذیری بالاتر گروه p-NCO که ۴۰٪ کل ایزوسیانات را تشکیل می‌دهد وارد واکنش می‌شوند و در مرحله دوم، ایزومری o-NCO در ۴,۲ و ۶,۲ با واکنش‌پذیری پایین‌تر وارد واکنش می‌شوند [۱۷، ۱۴].

مطابق شکل ۶ سامانه چسب مربوط به نمونه پیش‌پلیمر اولیه HTPB-A که کم‌ترین وزن مولکولی و گرانروی اولیه را در مقایسه با دو نمونه دیگر Nitro-HTPB/HTPB-A دارد، مطابق انتظار از پات‌لایف بیش‌تری (۳۰۰ min) برخوردار است.

با توجه به جدول ۴ و شکل ۱، بیش‌ترین میزان نیترودار کردن طی این روش بر روی ریزساختار ترانس بر روی زنجیر اصلی HTPB صورت می‌گیرد. درصد ریزساختار ترانس زنجیر اصلی در هر دو نوع HTPB-A و HTPB-B، در مقایسه با فرآورده‌های Nitro-HTPB به دست آمده، کاهش یافته است. این کاهش در HTPB-B (با درصد ریزساختار ترانس بیش‌تر) در یک نسبت ثابت از واکنشگرها، بیش‌تر از HTPB-A می‌باشد. HTPB-A با وزن مولکولی و ویسکوزیته کم‌تر نسبت به HTPB-B، به طور معمول در یک نسبت ثابت از واکنشگرها، کم‌تر از HTPB-B نیترودار شده است. همچنین تاثیر افزایش نسبت واکنشگرها، بر روی HTPB-B بیش‌تر از HTPB-A است.

بررسی رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها

سامانه چسب مربوط به دو نمونه HTPB و چهار نمونه Nitro-HTPB برای بررسی رفتار گرانروی نسبت به زمان در دمای 40°C تهیه شد. در ادامه، نخست گرانروی اولیه نمونه‌ها (پیش از افزودن عامل پخت و نرم‌کننده) اندازه‌گیری شد. سپس با افزودن عامل پخت و نرم‌کننده، گرانروی نمونه‌ها تا مقدار معینی در دمای 40°C اندازه‌گیری شد تا زمان پات‌لایف آن‌ها نیز با بررسی رفتار رئولوژی محاسبه شود. ویژگی‌های کلی مربوط به سیستم چسب‌های تهیه‌شده بدون بار جامد در جدول ۵ گردآوری شده است. در ادامه، تجزیه و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری گرانروی نمونه‌ها در دمای 40°C و رفتار مربوط به هر یک از نمونه‌ها بررسی شد. با توجه به مرجع‌های [۱۶-۱۳]، مقدارهای پات‌لایف برای

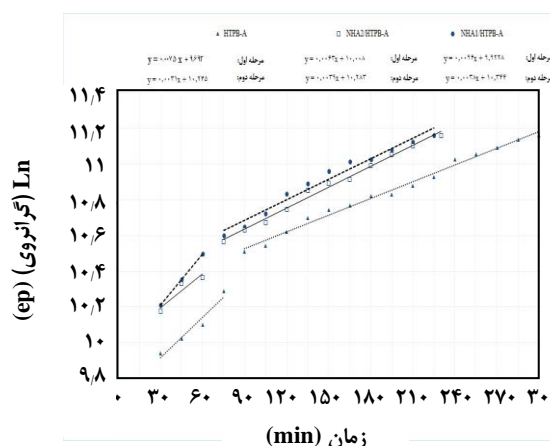
جدول ۵ - ویژگی‌های کلی مربوط به سامانه بایندر نمونه‌ها.

ردیف	کد نمونه‌ها	رزین	کد نمونه* HTPB	مقدار اجزای سامانه بایندر (gr)				مقدار واکنشگر مصرفی		درصد نیترودار کردن (%)
				HTPB	Nitro-HTPB	DOS	TDI	سدیم نیتريت (mmol)	ید (mmol)	
۱	HTPB-A	HTPB-A	-	۲۰	-	۳۱۰۵۵	۰۹۴۵	-	-	-
۲	HTPB-B	HTPB-B	-	۲۰	-	۳۱۰۵۵	۰۹۴۵	-	-	-
۳	NHA1/HTPB-A	NHA1	HTPB-A	۱۶	۴	۳۱۰۵۵	۰۹۴۵	۲۵۶	۹۶	۱۲٫۲
۴	NHA2/HTPB-A	NHA2	HTPB-A	۱۶	۴	۳۱۰۵۵	۰۹۴۵	۱۰۱	۳۹٫۵	۴٫۱
۵	NHB1/HTPB-B	NHB1	HTPB-B	۱۶	۴	۳۱۰۵۵	۰۹۴۵	۲۵۶	۹۶	۱۷٫۶
۶	NHB2/HTPB-B	NHB2	HTPB-B	۱۶	۴	۳۱۰۵۵	۰۹۴۵	۱۰۱	۳۹٫۵	۳٫۱

NHA1 بیش از دو برابر مقدار مصرفی برای نمونه NHA2 می‌باشد که منجر به فراورده‌ای با درصد نیترو و وزن مولکولی بالاتر شده است که در پی آن نسبت به نمونه NHA2 گرانوتر نیز شده است. با این حال، به دلیل ویژگی‌های ساختاری HTPB-A مصرفی در سنتز نمونه‌های NHA1 و NHA2، از جمله وزن مولکولی پایین‌تر و تفاوت ریزساختار آن در مقایسه با HTPB-B، گرانروی نمونه NHA1/HTPB-A که از درصد نیترو بهینه ۱۲٫۲٪ برخوردار است نسبت به گرانروی نمونه NHA2/HTPB-A با درصد نیترو ۴٫۱٪ اختلاف فاحشی ندارد. شیب نمودار در هر مرحله، نمایانگر ثابت سرعت آن مرحله است. با توجه به شکل ۶، ثابت سرعت مراحل اول و دوم مربوط به افزایش گرانروی هر کدام از نمونه‌ها محاسبه شده و در جدول ۶ گردآوری شد.

مطابق شکل ۷، سامانه چسب مربوط به نمونه پیش‌پلیمر اولیه HTPB-B که وزن مولکولی و گرانروی اولیه کم‌تری نسبت به دو نمونه Nitro-HTPB/HTPB-B دیگر دارد، مطابق انتظار از پات‌لایف نسبی بیش‌تری (۲۷۵ min) برخوردار است. در این میان، نمونه NHB1/HTPB-B در مقایسه با نمونه NHB2/HTPB-B دارای ویسکوزیته اولیه بالاتری است. مدت‌زمان پات‌لایف برای نمونه NHB1 برابر ۲۴۰ min و برای نمونه NHB2 برابر با ۱۹۵ min می‌باشد که دارای اختلاف زیادی است.

گرانروی نمونه NHB1/HTPB-B دارای رزین NHB1 با درصد نیتراسون ۱۷٫۶٪ نسبت به گرانروی نمونه NHB2/HTPB-B دارای رزین NHB2 با درصد نیترو ۳٫۱٪



شکل ۶ - تغییرهای (ویسکوزیته) Ln نسبت به زمان برای سه نمونه HTPB-A، NHA1/HTPB-A و NHA2/HTPB-A در دمای ۴۰°C.

در نمونه‌های Nitro-HTPB بر خلاف HTPB اولیه، به دلیل افزوده شدن گروه‌های نیترو به زنجیر اصلی، وزن مولکولی افزایش می‌یابد که در پی آن گرانروی نمونه به طور چشمگیری بالا می‌رود. طبق مشاهده‌ها، افزایش گرانروی منجر به پایین آمدن مدت زمان پات‌لایف می‌شود. پات‌لایف نسبی برای نمونه NHA1/HTPB-A برابر ۲۲۵ min و برای نمونه NHA2/HTPB-A برابر با ۲۳۰ min می‌باشد. در سنتز رزین‌های NHA1 و NHA2 از HTPB-A با وزن مولکولی پایین‌تر نسبت به HTPB-B استفاده شده است. مقدار واکنشگرهای مصرفی برای نمونه

جدول ۶ - ثابت سرعت مرحله‌های اول و دوم مربوط به نمودار افزایش گرانی‌رو نمونه‌ها.

ردیف	کد نمونه	ثابت سرعت مرحله اول (k1) (min ⁻¹ ×10 ²)	ثابت سرعت مرحله دوم (k2) (min ⁻¹ ×10 ²)	k1 / k2	نقطه تغییر شیب (min)	درصد نیترودار کردن رزین Nitro-HTPB (%)	گرانی‌روی اولیه* (cP)	پات‌لایف (min)
۱	HTPB-A	۰٫۷۵	۰٫۳۱	۲٫۴۲	۹۰	-	۲۰۷۳۶	۳۰۰
۲	NHA1/HTPB-A	۰٫۹۶	۰٫۳۸	۲٫۵	۷۵	۱۲٫۲	۲۷۲۰۰	۲۲۵
۳	NHA2/HTPB-A	۰٫۶۳	۰٫۳۹	۱٫۶۱	۷۵	۴٫۱	۲۶۲۴۰	۲۳۰

* ویسکوزیته اولیه نمونه‌ها پس از افزودن عامل پخت و نرم‌کننده و هم‌زدن آن به مدت ۳۰ دقیقه، اندازه‌گیری شد.

به افزایش گرانی‌روی هر کدام از نمونه‌ها محاسبه شده و در جدول ۷ گردآوری شد.

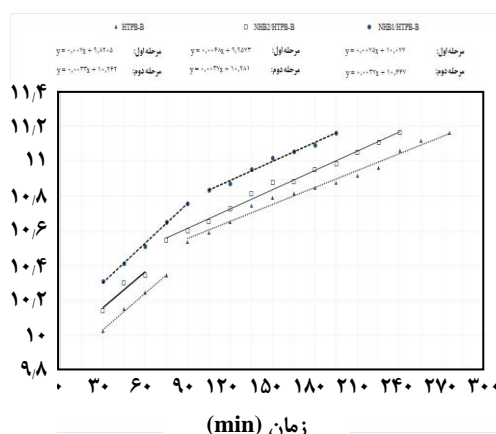
به‌طور کلی، از بررسی داده‌های مربوط به نمودار افزایش گرانی‌روی می‌توان دریافت که با افزایش میزان نیترودار کردن از ۴٫۱ تا ۱۲٫۲ درصد به ترتیب برای نمونه‌های NHA2 و NHA1، نسبت k_1 / k_2 افزایش یافته است و ثابت سرعت در مرحله اول افزایش چشمگیری دارد و در مرحله دوم تقریباً تغییر نمی‌کند. همچنین برای نمونه‌های NHB2 و NHB1 به ترتیب با افزایش میزان نیترودار کردن از ۳٫۱ تا ۱۷٫۶ درصد، نسبت k_1 / k_2 افزایش یافته است و ثابت سرعت در مرحله اول افزایش محسوسی دارد و در مرحله دوم تغییر نمی‌کند. به‌طور کلی، افزایش میزان گروه نیترو در رزین Nitro-HTPB و به دنبال آن افزایش گرانی‌روی سامانه چسب مربوطه، منجر به افزایش شیب منحنی مرحله اول نمودار افزایش سامانه شده است.

مطابق شکل‌های ۶ و ۷، نمودار هر کدام از نمونه‌ها در نقطه تغییر شیب خود دارای جهشی است که مربوط به گذر از مرحله اول به مرحله دوم است. شیب نمودار در هر مرحله، نمایانگر ثابت سرعت آن مرحله است. مقدار ثابت سرعت مرحله اول واکنش (k_1) برای همه نمونه‌ها بیش از ۲ برابر مقدار ثابت سرعت مرحله دوم (k_2) می‌باشد. علت این رویداد، واکنش‌پذیری بالاتر گروه *p*-NCO به دلیل نبود گروه متیل به‌عنوان عامل فضایی مزاحم است [۱۴، ۱۷، ۱۸].

مقایسه ویژگی‌های رزین NHA1 با ویژگی‌های رزین HTPB-A در جدول ۸ گردآوری شده است. با توجه به بررسی‌ها، از میان فراورده‌های Nitro-HTPB، می‌توان رزین NHA1 را به‌عنوان رزین بهینه انتخاب نمود.

نتیجه‌گیری

چهار نمونه رزین Nitro-HTPB با دو نسبت گوناگون از واکنشگرهای سنتزی با درصدهای نیترو ۳٫۱، ۴٫۱، ۱۲٫۲ و



شکل ۷ - تغییرهای (گرانی‌روی) Ln نسبت به زمان برای سه نمونه HTPB-B، NHB1/HTPB-B و NHB2/HTPB-B در دمای ۴۰°C.

اختلاف بالایی را نشان می‌دهد. مهم‌ترین علت این امر به نوع HTPB و نسبت واکنشگرهای مصرفی ید و سدیم‌نیتريت در هنگام سنتز نمونه برمی‌گردد. به‌عنوان نمونه، در سنتز رزین‌های NHB1 و NHB2، از HTPB-B با وزن مولکولی بالاتر نسبت به HTPB-A استفاده شده است؛ بنابراین رزین‌های سنتز شده با استفاده از HTPB-B، در یک نسبت ثابت از مقدار واکنشگرها، نسبت به رزین‌های هم‌تراز سنتز شده با استفاده از HTPB-A بیش‌تر نیترو شده‌اند و گرانی‌وتر هستند. از سویی مقدار واکنشگرهای مصرفی برای نمونه NHB1 نیز بیش از دو برابر مقدار مصرفی برای نمونه NHB2 می‌باشد که منجر به فراورده‌ای با درصد نیترو و وزن مولکولی بالاتر شده است که در پی آن نمونه NHB1 نسبت به نمونه NHB2 ویسکوزتر شده است. شیب نمودار در هر مرحله، نمایانگر ثابت سرعت آن مرحله است. با توجه به شکل ۷، ثابت سرعت مرحله‌های اول و دوم مربوط

جدول ۷- ثابت سرعت مرحله‌های اول و دوم مربوط به نمودار افزایش ویسکوزیته نمونه‌ها.

ردیف	کد نمونه	ثابت سرعت مرحله اول (k_1) ($\text{min}^{-1} \times 10^2$)	ثابت سرعت مرحله دوم (k_2) ($\text{min}^{-1} \times 10^2$)	k_1 / k_2	نقطه تغییر شیب (min)	درصد نیترودار کردن رزین Nitro-HTPB (%)	ویسکوزیته اولیه (cP)	پات لایف (min)
۱	HTPB-B	۰٫۷۰	۰٫۳۳	۲٫۱	۹۰	-	۲۲۵۲۸	۲۷۵
۲	NHB1/HTPB-B	۰٫۷۵	۰٫۳۷	۲	۱۰۵	۱۷٫۶	۳۰۰۸۰	۱۹۵
۳	NHB2/HTPB-B	۰٫۶۸	۰٫۳۷	۱٫۸	۷۵	۳٫۱	۲۵۳۴۴	۲۴۰

نتیجه‌ها نشان داد که میزان نیترودار شدن نمونه‌های سنتزی، تحت تأثیر میزان نسبت واکنشگر استفاده شده و نیز درصد ریزساختار ترانس رزین HTPB اولیه است. از میان چهار فرآورده‌ی سنتز شده، نمونه NHA1 با توجه به دلخواه بودن نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ، برخورداری از گرانی در بازه‌ی قابل پذیرش و نیترودار شدن مناسب به جهت برخورداری از ریزساختار مناسب پیش‌پلیمر، به عنوان نمونه بهینه در نظر گرفته شد. NHA1 دارای درصد نیترو ۱۲٫۲٪ است که بر اساس مراجع، درصد نیترو نزدیک به ۱۰٪ بهینه محسوب می‌شود و در مقایسه با سه نمونه دیگر از پتانسیل بالاتری برای استفاده به‌عنوان چسب در کامپوزیت‌های جامد پرنرژری برخوردار است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۱۴

جدول ۸ - مقایسه ویژگی‌های رزین NHA1 با ویژگی‌های رزین HTPB-A.

مشخصه	HTPB-A	NHA1
وزن مولکولی (g/mol)	۲۸۱۰	۳۱۴۳
ویسکوزیته (Pa.s) (40°C)	۵٫۲۸	۱۴٫۷۲
دانسیته (gr/cm^3) (25°C)	۰٫۸۹	۱٫۱۵

۱۷٫۶٪ سنتز شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که هرچه میزان واکنشگرها بیشتر باشد، میزان نیترودار شدن بالاتر می‌رود. بنابراین دستیابی به یک رزین Nitro-HTPB با درصد نیترو معین، مستلزم استفاده از نسبت‌های معینی از واکنشگرها در شرایط دلخواه برای واکنش است. در سنتز رزین‌های Nitro-HTPB، از دو نوع پیش‌پلیمر HTPB با ریزساختارهای متفاوت بهره گرفته شد.

مراجع

- [1] Zhou Y., Long X. P., Zeng Q. X., Simulation Studies of The Interfaces of Incompatible Glycidyl Azide Polymer/Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Blends by Dissipative Particle Dynamics. I. The Effect of Block Copolymers and Plasticizers, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**: 1530-1537 (2012).
- [2] Cappello M., Lamia P., Mura C., Polacco G., Filippi S., Azidated Ether-Butadiene-Ether Block Copolymers as Binders for Solid Propellants, *Journal of Energetic Materials*, **34**: 318-341 (2016).

[۳] کبریتی‌چی، عباس؛ قانع قره‌باغ، میلاذ، پلیمرهای پرنرژری در پیشران‌ها: رزین پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل پرنرژری (EHTPB) آزیدی و متصل به فلز، مجله پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، ۲(۴): ۱۳ تا ۲۲ (۱۳۹۶).

- [4] Shekhar Pant C., Santosh M.S., Banerjee S., Khanna P.K., [Single Step Synthesis of Nitro-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene](#), *Propellants Explosives Pyrotechnics*, **38**: 748-753 (2013).
- [5] Colclough M.E., Paul N.C., [Nitrated Hydroxy-Terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties](#), *ACS Publications*, **623**: 97-103 (1996).
- [۶] کبریت‌چی، عباس؛ قانع قره‌باغ، میلاد، بررسی انواع رزین پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) پرانرژی نیترات‌دار شده و خواص پیش‌رانه جامد مرکب بر پایه آن، *مجله پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران*، **۲(۲)**: ۱۵ تا ۲۵ (۱۳۹۶).
- [7] Abusaidi H., Ghorbani M., Ghaieni H.R., [Development of Composite Solid Propellant Based on Nitro Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene](#), *Propellants Explosives Pyrotechnics*, **42**: 671-675 (2017).
- [8] Gayathri S., Reshmi S., [Nitrate Functionalized Polymers for High Energy Propellants and Explosives: Recent Advances](#), *Polymers for Advanced Technologies*, **28**: 1539-1550 (2017).
- [۹] قاینی، حمیدرضا؛ ابوسعیدی، هادی؛ معتمدالشریعتی، سیده‌ادی، بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر سنتز Nitro-HTPB، *نشریه علمی پژوهشی مواد پرانرژی*، **۲(۲)**: ۶۵ تا ۷۲ (۱۳۹۴).
- [۱۰] اشرفی، مهدی، سنتز و بررسی خواص نرم‌کننده پلیمری پرانرژی NPB و مطالعه خواص عملکردی آن به همراه بایندر NHTPB در فرمولاسیون مواد منفجره پلاستیکی، رساله دکتری شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع) (۱۳۹۵).
- [11] Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., Vyvyan J.A., ["Introduction to Spectroscopy"](#), Cengage Learning, United States of America (2008).
- [12] Mahanta A.K., Pathak D.D., ["HTPB-polyurethane: A Versatile Fuel Binder for Composite Solid Propellant"](#), Polyurethane, Instrumentation Technology, India (2012).
- [13] Sekkar V., Raunija TS., [Issues Related with Pot Life Extension for Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Solid Propellant Binder System](#), *Propellants Explosives Pyrotechnics*, **40**: 267-74 (2015).
- [14] Sekkar V., Raunija TS., [Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art](#), *Journal of Propulsion and Power*, **31**: 16-35 (2014).
- [15] Mahanta A.K., Dharmasakti I., Pattnayak P.K., [Rheological Behaviour of HTPB-Based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate](#), *Defence Science Journal*, **57**: 435-442 (2007).
- [16] Vesna R., Petric M., [The Effect of Curing Agents on Solid Composite Rocket Propellant Characteristics](#), *Scientific Technical Review*, **4**: 46-50 (2005).
- [17] Sekkar V., Ambika Devi K., Ninan KN., [Rheo-Kinetic Evaluation on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **79**, 1869-1876 (2001).

- [18] Sekkar V., Venkatachalam S., Ninan KN., [Rheokinetic Studies on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene](#), *European Polymer Journal*, **38**: 169-78 (2002).