

ผลของปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่มีต่อสมบัติเชิงกลของสารยึดเกาะชนิด  
ไฮดรอกซีเทอร์มินेटแคพอลิบิวตะไคอื่น



เรืออากาศเอก เรืองศักดิ์ จงเรืองศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ และ เทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-639-742-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I18452450

**EFFECTS OF CROSSLINKING ON MECHANICAL PROPERTIES OF  
HYDROXY-TERMINATED POLYBUTADIENE BINDER**



**Flight Lieutenant Ruangsak Chongruangsri**

**สถาบันวิทยบริการ**  
**จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology**

**Department of the Materials Science**

**Graduate School**

**Chulalongkorn University**

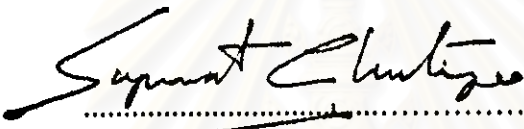
**Academic Year 1998**

**ISBN 974-639-742-7**

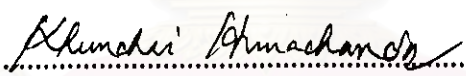
Thesis Title            Effects of Crosslinking on Mechanical Properties of Hydroxy-  
   terminated Polybutadiene Binder  
By                            Flight Lieutenant Ruangsak Chongruangsri  
Department            Materials Science  
Thesis Advisor        Associate Professor Werasak Udomkichdecha, Ph.D.  
Thesis Co-advisor    Group Captain Wiriya Meesiri, Ph.D.


---

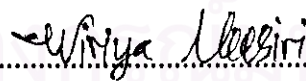
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

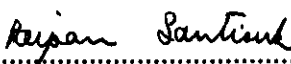
  
.....Dean of Graduate School  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

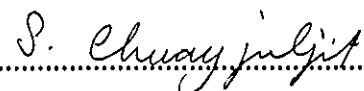
Thesis Committee

  
.....Chairman  
(Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

  
.....Thesis Advisor  
(Associate Professor Werasak Udomkichdecha, Ph.D.)

  
.....Thesis Co-advisor  
(Group Captain Wiriya Meesiri, Ph.D.)

  
.....Member  
(Associate Professor Paiparn Santisuk)

  
.....Member  
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

เรื่องศักดิ์ จงเรืองศรี : ผลของปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่มีต่อสมบัติเชิงกลของสารยึดเกาะชนิดไฮดรอกซีเทอร์มินเตดพอลิบิวตะไดอิน (EFFECTS OF CROSSLINKING ON MECHANICAL PROPERTIES OF HYDROXY-TERMINATED POLYBUTADIENE BINDER)

อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา

อ. ที่ปรึกษาร่วม : น.อ. ดร. วิริยะ มีศิริ 170 หน้า. ISBN 974-639-742-7

สารยึดเกาะที่ใช้กับดินขั้วจรวดชนิดเชิงประกอบได้สังเคราะห์ขึ้นโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารไดไอโซไซยานาตกับไฮดรอกซีเทอร์มินเตดพอลิบิวตะไดอินแทนการใช้พอลิออลมาตรฐานทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางขึ้นส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของสารยึดเกาะที่เตรียมได้ การศึกษาครั้งนี้ได้ทำการเปรียบเทียบอัตราส่วนในระดับต่างๆกันของปริมาณการใช้ไฮดรอกซีเทอร์มินเตดพอลิบิวตะไดอินแทนพอลิออลมาตรฐาน

จากผลการทดลองพบว่าไฮดรอกซีเทอร์มินเตดพอลิบิวตะไดอินเมื่อใช้แทนพอลิออลมาตรฐานจะมีผลทำให้สมบัติการยึดเกาะ การทนต่อแรงเฉือนเพิ่มขึ้น ในขณะที่สมบัติการทนต่อแรงดึงที่ได้ลดลงเช่นเดียวกับปริมาณการยึดตัวก่อนขาดและหากเป็นการผสมระหว่างสารทั้งสองชนิดจะได้สารยึดเกาะที่มีความทนต่อแรงดึงที่เหมาะสมในขณะที่มีการยึดเกาะและทนต่อแรงเฉือนกับท่ออะลูมิเนียมอัลลอยได้ดี

ภาควิชา วัสดุศาสตร์  
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์  
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต S.O.  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม น.อ. ดร. วิริยะ มีศิริ

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

\*\*C826385 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY  
KEY WORD:

POLYURETHANE/ HYDROXY-TERMINATED POLYBUTADIENE/ MDI  
RUANGSAK CHONGRUANGSRI : EFFECTS OF CROSSLINKING ON  
MECHANICAL PROPERTIES OF HYDROXY-TERMINATED POLY  
BUTADIENE BINDER. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. WERASAK  
UDOMKICHDECHA, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : GP. CAPT. WIRIYA  
MEESIRI, Ph.D. 170 pp. ISBN 974-639-742-7

A series of composite propellant binder compositions synthesized by the reaction of 4,4'-diphenyl methane diisocyanate with hydroxy-terminated polybutadiene, HTPB instead of standard polyols. Composition studies on different amount of HTPB used in the reactions have been carried out.

It was found that binders using HTPB showed an improvement on peel strengths and shear strengths. On the other hand, they also showed some significant decreasing on the tensile strengths and the elongations. The optimum combinations between HTPB and standard polyols yielding acceptable tensile strength and good peel and shear strengths with aluminum alloys were proposed.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์

ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิติต Ruangrak

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Wiriy Meesiri

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratitude to my advisor Associate Professor Dr. Werasak Udomkichdecha and Co-advisor Dr. Wiriya Meesiri for their encouraging guidance and thank to National Science and Technology Development Agency, Directorate of Armament for support of equipments in this study. This study was granted by the Royal Thai Airforce and some raw materials from Science and Weapon Systems Development Center of Royal Thai Airforce, Royal Thai Airforce Academy; these supports are gratefully acknowledged. Furthermore, many thanks to Ft. Lt. Sarun Janporn who attend in using computer program. Finally, I would like to express my love and gratitude to my family for encouragement.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgement.....	vi
Contents.....	vii
List of Tables.....	x
List of Figures.....	xi
Chapter	
1. Introduction.....	1
2. Theory and Literature Review.....	4
2.1 Hydroxy-terminated Polybutadiene.....	5
2.2 4,4'-Diphenyl Methane Diisocyanate.....	17
2.3 Flory-Rehner Theory.....	39
3. Experimental Procedures.....	42
3.1 Determination Of the Hydroxyl Value of HTPB.....	42
3.2 Determination Of the Hydroxyl Value of Polyols standard.....	48
3.3 Determination Of the Isocyanate Content of MDI.....	51
3.4 Determination Of the Moisture of HTPB and MDI.....	55
3.5 Apparatus and Equipments.....	57
3.6 Raw Materials.....	57
3.7 Gel Permeation Chromatography Analysis.....	59
3.8 Preparation of Samples and Films.....	60

## Contents (continue)

Page	
3.9	IR-spectra.....61
3.10	Mechanical Measurements.....61
3.11	Determination of Crosslink Density and $\bar{M}_c$ between Crosslinks.....63
3.12	Determination of the Solubility Parameter of Samples.....65
4.	Results and Discussion.....67
4.1	Infrared Spectrophotometer Studies.....67
4.2	Gel Permeation Chromatography Analysis.....74
4.3	Mechanical Measurements.....76
4.4	Swelling Properties.....79
5.	Conclusions.....83
6.	Recommendation for Future Work.....65
	References.....87
	Appendices.....89
	Appendix A Raw data of GPC Analysis.....89
	Appendix B Raw data of Mechanical Properties.....93
	Appendix C Raw data of Swelling Properties.....133
	Appendix D Sequence of Weight ratio Systems.....156
	Appendix E List of Greek Symbols.....157
	Curriculum Vitae.....158



## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Quantity of Different hydroxyl groups and Back bone Microstructure of HTPB.....	9
2.2 Funtionality and Molecular Weight Distribution of HTPB Prepolymer.....	11
2.3 Rang of MDI Variants.....	20
2.4 Physical Properties of MDI.....	23
3.5 Characteristics of HTPB Prepolymer.....	58
3.6 Characteristics of Polymeric MDI.....	58
3.7 Typical Values of the Solubility Parameter and Density for some Solvents.....	65
4.8 Typical Values of the Swelling Coefficient for Polyols and HTPB-based.....	79
4.9 The Swelling Properties of Polyurethane Binders.....	82

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Schematic Representation of the Network Structure.....	4
2.2 The <sup>1</sup> H-NMR Spectra of free Radical HTPB.....	11
2.3 The IR-spectra of HTPB aged at 100 °C.....	14
2.4 Modified Pure MDI.....	21
2.5 Modified Pure MDI.....	21
2.6 The Funtionality Distribution of a Typical Polymeric MDI.....	22
3.7 The Schematic of Gel Permeation Chromatography.....	59
3.8 The Schematic of Infrared Spectrophotometer.....	61
3.9 Schematic of Test Specimen Dimensions in mm. for the Polyurethane Binder.....	62
3.10 The Instron Universal Testing Machine.....	62
4.11 IR-spectra of Polyols Standard.....	67
4.12 IR-spectra of HTPB Prepolymer.....	68
4.13 IR-spectra of Polymeric MDI.....	68
4.14 IR-spectra Binder of OH:NCO Ratio for 3:1.....	69
4.15 IR-spectra Binder of OH:NCO Ratio for 4:1.....	70
4.16 IR-spectra Binder of OH:NCO Ratio for 5:1.....	70
4.17 IR-spectra Binder of OH:NCO Ratio for 6:1 .....	71
4.18 IR-spectra Binder of OH:NCO Ratio for 7:1.....	71
4.19 IR-spectra Binder of OH:NCO Ratio for 8:1.....	72
4.20 IR-spectra Binder of OH:NCO Ratio for 9:1.....	72
4.21 IR-spectra Binder of OH:NCO Ratio for 10:1.....	73
4.22 IR-spectra Binder of OH:NCO Ratio for 11:1.....	73
4.23 The Retention Volume in a Typical HTPB Sample.....	74

## Figure (continue)

Figure	Page
4.24 The Retention Volume in a Polymeric MDI.....	75
4.25 The Distribution of Molecular Weights in a Polymeric MDI.....	75
4.26 The Distribution of Molecular Weights in a Typical HTPB Sample.....	76
4.27 Plot of Tensile Strength versus OH:NCO ratio in Series 1,2,3 and 4.....	77
4.28 Plot of Percent Elongation at Break versus OH:NCO Ratio in Series 1,2,3 and 4..	77
4.29 Plot of Peel Strength versus OH:NCO Ratio in Series 1,2,3 and 4.....	78
4.30 Plot of Shear Strength versus OH:NCO Ratio in Series 1,2,3 and 4.....	79
4.31 Plot of Modulus versus Molecular Weight between Crosslinks.....	81
4.32 Variation of the Stiffness with Crosslink Density in Series 1,2,3 and 4.....	82