ผลของปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่มีต่อสมบัติเชิงกลของสารยึดเกาะชนิดไฮดรอกซีเทอร์มิเนตเตดพอลิบิวตะไดอีน

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 Mater of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of the Materials Science
Graduate School
Chulalonkorn 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)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

เรืองศักดิ์ จงเรืองศรี : ผลของปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่มีต่อสมบัติเชิงกลของสารยึดเกาะชนิดไฮดรอกซีเทอร์มิเนตเตดพอลิบิวตะไดอีน (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

สารยึดเกาะที่ใช้กับดินขับจรวดชนิดเชิงประกอบได้สังเคราะห์ขึ้นโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารไดไอโซไซยาเนตกับไฮดรอกซีเทอร์มิเนตเตดพอลิบิวตะไดอีนแทนการใช้พอลิออลมาตรฐานทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางขึ้นส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของสารยึดเกาะที่เตรียมได้ การศึกษาครั้งนี้ได้ทำการเปรียบเทียบอัตราส่วนในระดับต่างๆกันของปริมาณการใช้ ไฮดรอกซีเทอร์มิเนตเตดพอลิบิวตะไดอีนแทนพอลิออลมาตรฐาน

จากผลการทดลองพบว่าไฮดรอกซีเทอร์มิเนตเตดพอลิบิวตะไดอีนเมื่อใช้แทนพอลิออลมาตรฐานจะมีผลทำให้สมบัติการยึดเกาะ การทนต่อแรงเฉือนเพิ่มขึ้น ในขณะสมบัติการทนต่อแรงดึงที่ได้ลดลงเช่นเดียวกับปริมาณการยืดตัวก่อนขาดและหากเป็นการผสมระหว่างสารทั้งสองชนิดจะได้สารยึดเกาะที่มีความทนต่อแรงดึงที่เหมาะสมในขณะที่มีการยึดเกาะและทนต่อแรงเฉือนกับท่ออะลูมินัมอัลลอยได้ดี

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต ...
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และวัสดุ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ...
ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ...

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

##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 ลายมือชื่อนิสิต Ruangsak

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ฯ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Wiriya 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 0f the Hydroxyl Value of HTPB.....42

3.2 Determination 0f the Hydroxyl Value of Polyols standard.....48

3.3 Determination 0f the Isocyanate Content of MDI.....51

3.4 Determination 0f 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 $\overline{M}_c$ 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 ^{1}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:NCOratio 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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย