



FFI-RAPPORT

19/00036

Fremstilling og karakterisering av polymermatriser

Lise Pernille Løberg

Fremstilling og karakterisering av polymermatriser

Lise Pernille Løberg

Emneord

Polyuretaner
Isocyanater
Katalysatorer
Herding
Polymerisasjon
FTIR

FFI-rapport

19/00036

Prosjektnummer

1461

ISBN

P: 978-82-464-3138-3

E: 978-82-464-3139-0

Engelsk tittel

Formation and characterization of polymer matrices

Godkjent av

Erik Unneberg, *sjefsforsker*

Ivar Sollien, *forskningsleder*

Arne Petter Bartholsen, *forskningssjef*

Dokumentet er elektronisk godkjent og har derfor ikke håndskreven signatur.

Opphavsrett

© Forsvarets forskningsinstitutt (FFI). Publikasjonen kan siteres fritt med kildehenvisning.

Sammen drag

Dette arbeidet omhandler studier av polymermatriser som kan være aktuelle som bindemidler i fast rakettdrivstoff. I alt 37 polyuretanprøver ble fremstilt, der en rekke parametere ble variert, blant annet prepolymer, herder, katalysator og temperatur. I tillegg til at ferdig herdete prøver ble karakterisert ved termoanalyse og hardhetsmålinger, ble selve herdingsreaksjonen undersøkt kinetisk, hovedsakelig ved hjelp av FTIR-spektroskopi.

I de fleste tilfeller var polymerprøvene basert på prepolymeren HTPB. For herdingen med diisocyanaten IPDI ved 60 °C hadde HTPB noe lavere hastighetskonstant enn det diolen EP1900 hadde, men den var betydelig høyere enn for 1,4-butandiol. Ved bruk av herderen N100 oppnådde HTPB høyere herdingshastighet enn Terathane 2000.

Av herderne var DDI den som reagerte raskest med HTPB. Deretter fulgte IPDI, mens N100 hadde den laveste hastighetskonstanten for polyuretandannelse.

Tilsats av herdekatalysatoren TFB til HTPB/IPDI-blandinger ga en betydelig økning i hastighetskonstant, selv om aktiveringsenergien for herdingsreaksjonen ikke endret seg nevneverdig. Økningen kunne derfor tilskrives en høyere verdi på den pre-eksponentielle faktor i Arrhenius-ligningen. Ved å tilsette 100 ppm av katalysatoren DBTDL til HTPB/IPDI-blandingene, økte også hastighetskonstanten, men langt mindre enn hva tilfellet var med TFB (0,03 eller 0,1 vekt-%).

Dannelsen av kryssbindinger ble demonstrert ved reologi for en av prøvene, mens termogravimetrisk analyse av et utvalg av ferdig herdete HTPB-matriser viste at de var termisk stabile, i alle fall opp til 250–300 °C. Da starter en dekomponering i to trinn.

Graden av kryssbindinger viste seg gjennom prøvenes hardhet (Shore A-verdier). Generelt var prøver basert på HTPB, som har en funksjonalitet på over to, hardere enn prøver basert på difunksjonelle prepolymerer. Tilsvarende var prøver herdet med den trifunksjonelle isocyanaten N100 hardere enn prepolymerene herdet med DDI og IPDI, som begge er difunksjonelle. Ved variasjon av forholdet mellom HTPB og IPDI ble det funnet at den høyeste Shore A-verdien inntraff når det var like mange isocyanat- som hydroksylgrupper i utgangsblendingen.

Både dynamisk mekanisk analyse (DMA) og differensiell skanning-kalorimetri (DSC) ble benyttet for å finne glassovergangstemperaturen (T_g) til polymermatrisene. DSC er en raskere metode enn DMA, men viste seg i enkelte tilfeller å gi resultater som var vanskelige å tolke på grunn av at energiomsetningen i denne overgangen er lav. HTPB-prøvene hadde ca. 10 K lavere T_g enn EP1900- og Terathane-polymerene som ble undersøkt. I de tilfellene der HTPB ble kopolymerisert med dioler, ble T_g liggende på same nivå som rene HTPB-prøver. T_g sank med 14 K da mykneren DOS ble tilsatt.

Disse resultatene viser hvordan prosesseringsegenskaper og karakteristika til polyuretanbasert bindemiddel kan styres ved ulike valg av utgangsstoffer, blandingsforhold og temperatur.

Summary

In this work binder materials for solid rocket propellants have been studied. A total of 37 polyurethane gum stocks were prepared, where parameters like prepolymer, curing agent, curing catalyst and temperature were varied. The cured samples were analyzed by thermoanalysis and hardness measurements. In addition, the kinetics of the curing reaction was investigated, mainly by FTIR.

Most of the polymer samples were based on the prepolymer HTPB. When cured with IPDI at 60 °C, the curing rate constant was smaller for HTPB than for the diol EP1900, but significantly higher than for 1,4-butane-diol. The curing rate constant was higher for HTPB than for Terathane 2000 when cured with N100.

Among the curing agents, DDI reacted faster than IPDI with HTPB, and even faster than N100.

When the curing catalyst triphenyl bismuth was included into HTPB/IPDI mixtures, a strong increase in the curing rate was observed. However, the energy of activation was unaltered, indicating that the higher curing rate constant was due to an increase in the pre-exponential factor in the Arrhenius' equation. Addition of 100 ppm of the curing catalyst DBTDL to HTPB/IPDI mixtures did also lead to an increase in the rate constant, but to a lesser extent than the effect of including 0.03 or 0.1 weight percent of triphenyl bismuth to the mixtures.

The formation of crosslinks was demonstrated by rheology for one of the samples, whereas thermogravimetric analysis of a selection of cured HTPB gum stocks showed that they were thermally stable at least up to 250–300 °C, where a two-step decomposition started.

The amount of crosslinks could be indirectly determined by hardness analysis (Shore A). In general, samples based on HTPB, which has a functionality of more than two, exhibited higher hardness values than samples based on diols. In the same way, prepolymers cured by the trifunctional isocyanate N100 were harder than samples cured by one of the difunctional curing agents DDI or IPDI. By varying the ratio between HTPB and IPDI it was found that the highest Shore A values for this system were obtained when c/p was close to unity.

Dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC) were applied to determine the glass transition temperatures (T_g) of the polymer matrices. DSC is a quicker method than DMA, but in some cases the DSC results were difficult to interpret as the energy involved in this transition is quite low. The T_g values of the HTPB samples were approximately 10 K lower than equivalent EP1900 and Terathane gum stocks. When HTPB was copolymerized with diols, T_g was measured to be nearly the same as for cured HTPB samples. T_g was lowered by 14 K when the plasticizer DOS was added.

These results show how the processing properties and characteristics of polyurethane based binders may be controlled by choice of starting materials, relative compositions, and temperature.

Innhold

Sammendrag	3
Summary	4
Forord	7
1 Innledning	9
1.1 Isocyanat	9
1.2 Polyoler	11
1.3 Polymerstruktur	11
1.4 Katalysator	12
1.5 Reaksjonskinetikk	13
1.6 Viskoelastiske egenskaper	14
1.7 Glassovergangstemperatur	15
1.8 Kissingers og Ozawas metode	15
2 Eksperimentelt	16
2.1 Kjemikalier	16
2.1.1 Herdere	16
2.1.2 Prepolymerer	17
2.1.3 Katalysatorer	18
2.1.4 Mykner	18
2.2 Fremstilling av polymermatriser	19
2.3 Fourier transform infrarød spektroskopi (FTIR)	19
2.4 Shore A	19
2.5 Reometer	20
2.6 Differensiell skanning kalorimetri (DSC)	20
2.7 Dynamisk mekanisk analyse (DMA)	20
2.8 Termogravimetrisk analyse (TGA)	20
3 Resultater og diskusjon	21
3.1 Miksing av prøver	21
3.2 FTIR	21
3.2.1 Kvalitetskontroll	23
3.2.2 Kinetikk	23

3.2.2.1	<i>HTPB med ulike hardere</i>	25
3.2.2.2	<i>Andre prepolymerer</i>	28
3.2.2.3	<i>Kopolymerisering</i>	29
3.2.2.4	<i>Mykner</i>	29
3.2.2.5	<i>Katalysator</i>	29
3.2.2.6	<i>Aktiveringsenergi</i>	31
3.3	Herding på DSC	32
3.4	Herdingskvalitet	34
3.5	Glassovergangstemperatur	36
3.6	Analyser med TGA	39
3.7	Reologi	39
4	Konklusjon	40
	Forkortelser	42
	Vedlegg	43
A	Sammensetning av polymermatrisene	43
B	FTIR-spektre av hardere og prepolymerer	48
C	Hastighetskonstanter	52
D	Bilder av ferdigherdede prøver	53
E	T_g-verdier fra DSC	56
F	TGA-kurver	57
	Referanser	59

Forord

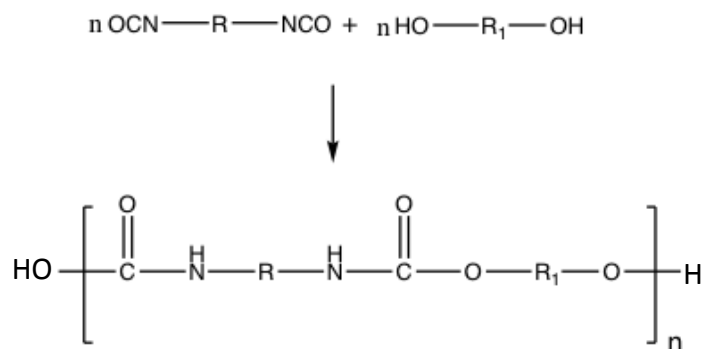
Lise Pernille Løberg utførte dette arbeidet sommeren 2017, under veiledning av Erik Unneberg.



1 Innledning

I rakettmotorer med fast drivstoff brukes det bindemiddel for å holde komponentene i drivstoffet sammen. Bindemiddelet er ofte en polymermatrise som dannes ved at isocyanat og alkohol reagerer og danner polyuretan. Isocyanaten kalles ofte herder da den er nødvendig for herdingen, og er avhengig av å ha di- eller polyol til stede for å danne polyuretan. Høymolekylære di- eller polyoler kalles ofte prepolymerer. Ofte tilsettes også lavmolekylære dioler, og de kalles da kjedeforlengere. Valg av isocyanat og prepolymer er viktig for egenskapene til bindemiddelet, men også andre komponenter som katalysator og mykner kan tilsettes for å oppnå ønsket produkt.

Dannelse av polymertypen polyuretan fra diol og diisocyanat ble oppdaget av Otto Bayer på 1930-tallet. Reaksjonen skjer ved polyaddisjon og er vist i Figur 1.1 [1].



Figur 1.1 Dannelse av polyuretan fra diol og diisocyanat

I tillegg til å bruke dioler og diisocyanater kan også polyfunksjonelle molekyler brukes. Dette vil kunne gi forgreininger og kryssbindinger. I dag er anvendelsesområdet for polyuretaner stort. Dette skyldes de store variasjonsmulighetene som finnes i valg av utgangsstoff, men også tilsetningsstoffer.

1.1 Isocyanat

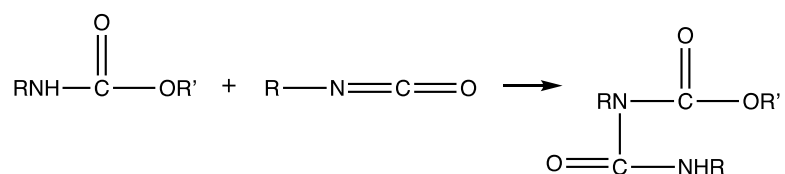
Isocyanater er et av utgangsstoffene i polyuretandannelsen. Det er estere av isocyanasyre med den funksjonelle gruppen —N=C=O [2]. Denne gruppen har høy reaktivitet i nukleofile reaksjoner, noe som i hovedsak skyldes den positive karakteren til C-atomet. Dette synliggjøres i resonansstrukturen for isocyanatgruppen som er vist i Figur 1.2 [1].



Figur 1.2 Resonansstruktur for isocyanatgruppen

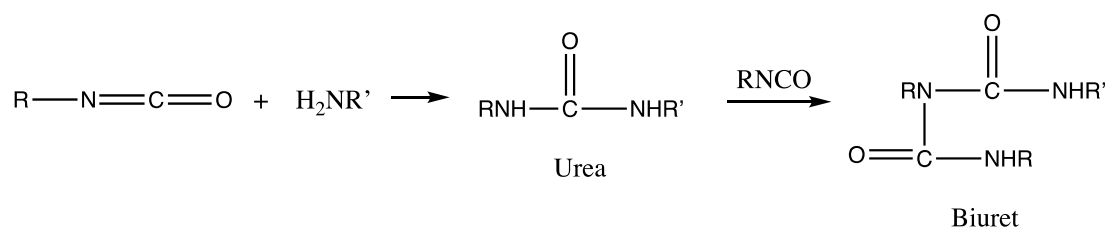
Reaktiviteten er avhengig av substituentene på NCO-gruppen. Om R-gruppen er elektrontiltrekkende, øker reaktiviteten ved at C-atomet får en økt positiv ladning og dermed er mer mottagelig for nukleofilt angrep. Motsatt blir det for elektrondonerende grupper [2]. Monoisocyanater har kun én isocyanatgruppe, mens di- og polyisocyanater har to eller flere. For at en polymeriseringsreaksjon skal være mulig, må isocyanatene og prepolymerene være di- eller polyfunksjonelle.

I tillegg til polyuretandannelse ved reaksjon med di- eller polyoler kan isocyanater undergå en rekke andre reaksjoner. Uretan kan reagere med et nytt molekyl av isocyanat og danne allofanat, som vist i Figur 1.3 [2].



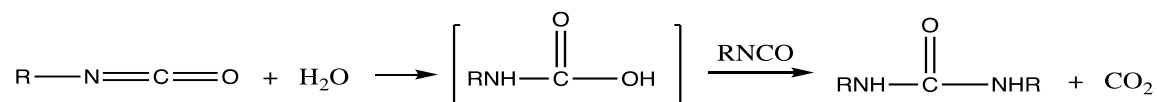
Figur 1.3 Reaksjon mellom uretan og et nytt isocyanatmolekyl

Primære og sekundære aminer er gode nukleofiler og vil kunne reagere med isocyanat og danne urea som kan reagere videre å gi biuretdannelse [1]. Dette er vist i Figur 1.4.



Figur 1.4 Reaksjon mellom isocyanat og primært amin

Reaksjon mellom isocyanat og vann er viktig for dannelse av polyuretanskum, men er i de fleste tilfeller sett på som en uønsket bireaksjon. Det vil først dannes karbamidsyre, men denne er ikke stabil og splittes til karbondioksid og det primære aminet. Aminet vil da reagere med et nytt isocyanatmolekyl og gi urea. Det er dannelsen av CO₂ som vil gi et problem i reaksjonen med vann der gassdannelse ikke er ønskelig [1]. Reaksjonen er vist i Figur 1.5.



Figur 1.5 Reaksjon mellom isocyanat og vann

I tillegg til reaksjonen med alkohol, amin og vann kan isocyanater di- og trimerisere. Dimerer er termisk ustabile, og dimeriseringsreaksjonen må derfor skje ved lav temperatur. Dette gjør at kun reaktive isocyanater, som aromatiske isocyanater, kan danne dimerer. Trimerer er derimot termisk stabile, og reaksjonen kan derfor skje ved høyere temperaturer. Den katalyseres av sterke baser [1].

Isocyanater kan også danne karbodiimider og CO₂ ved selvaddisjon. Karbodiimidene kan reagere videre med en ny isocyanatgruppe og danne ureton-iminer. Spesielle karbodiimider kan brukes som stabilisator mot hydrolyse av polyuretaner [1].

1.2 Polyoler

En di- eller polyol er det andre utgangsstoffet som må være til stede for å danne polyuretaner. Dioler vil i stor grad bidra til rette polyuretankjeder, mens polyoler i større grad gir forgreininger. Lavmolekylære polyoler med kortere kjeder tilsettes ofte som kjedeforlengere eller kryssbindere. Det er de høymolekylære polyolene som er basisen for å danne polyuretan, og disse kalles ofte prepolymerer. De mest brukte prepolymerene er polyestere og polyetere. Disse bidrar med ekstra oksygen, noe som er fordelaktig for rakettdrivstoffet, og er også med på å øke polariteten [1]. Det er som regel positivt for drivstoffets mekaniske egenskaper.

1.3 Polymerstruktur

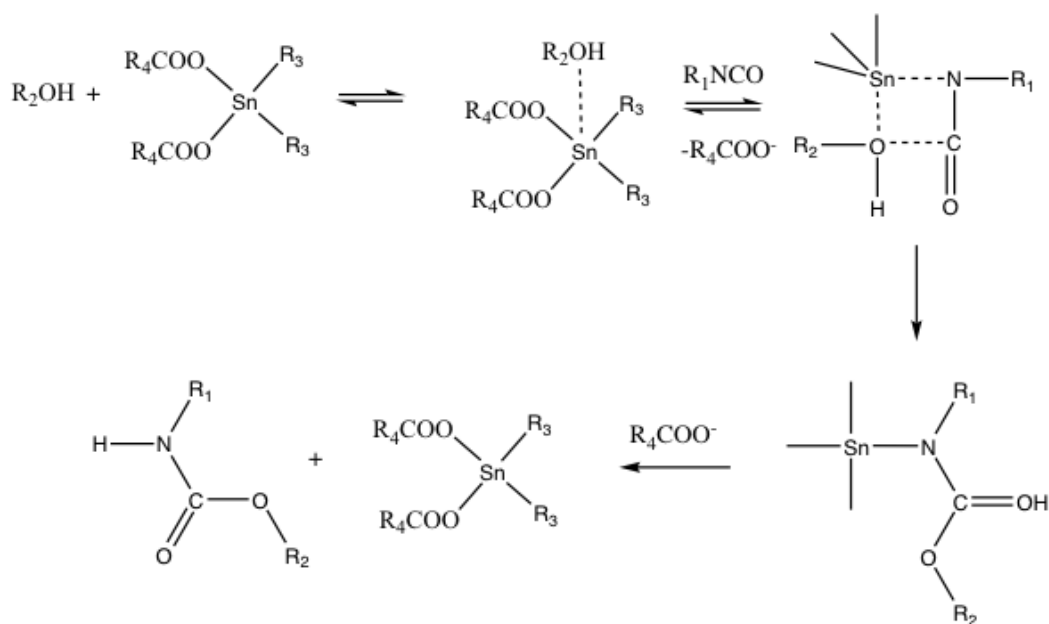
Det er vanligvis minst tre utgangsstoffer som brukes for polyuretandannelse: di- eller polyisocyanater, langkjedede polyoler og kjedeforlengere som kortkjedede dioler. Dette gir dannelse av harde og myke segmenter. De harde segmentene i polyuretan består av uretanbindingene, kjedeforlengerne og rester fra diisocyanaten. De myke segmentene består av de langkjedede polyolene. Mellom de harde segmentene til to ulike kjeder kan det dannes reversible hydrogenbindinger mellom uretanbindingene. Dette kalles fysikalsk kryssbinding. Når polyuretaner utsettes for mekanisk belastning, vil noen av hydrogenbindingene brytes,

samtidig som nye dannes. Dette gjør at spenningen fordeles jevnere, og materialets motstand mot videre belastning øker. De myke segmentene står for mobiliteten. For å oppnå gode nok elastomeriske egenskaper, er det viktig at de myke segmentene er amorfe og har en lav nok glassovergangstemperatur (se Avsnitt 1.7) [1].

1.4 Katalysator

Katalysatorer tilsettes for å styre reaksjonen i riktig retning, og da unngå uønskede bireaksjoner, og for å øke reaksjonshastigheten. For polyuretandannelse brukes ofte metallforbindelser, særlig tinnforbindelser og tertiære aminer. Organotinnforbindelser har vist seg å være veldig effektive for reaksjonen mellom isocyanat og hydroksyl, mens tertiære aminer i tillegg virker som katalysator for reaksjonen mellom vann og isocyanat [3].

Dibutyltinn-dilaurat (DBTDL) er en veldig effektiv katalysator for reaksjonen mellom hydroksyl og isocyanat. Dette blant annet fordi DBTDL heller aktiverer hydroksyl enn vann, da hydroksyloksygenet er mer nukleofilt. Forsøk har vist at DBTDL kan danne komplekser både med isocyanat og hydroksyl, og det har blitt foreslått hvordan disse kompleksene dannes. Luo *et al.* antar at den katalyserte reaksjonen går via et ternært kompleks, og en foreslått mekanisme er gitt i Figur 1.6 [3].

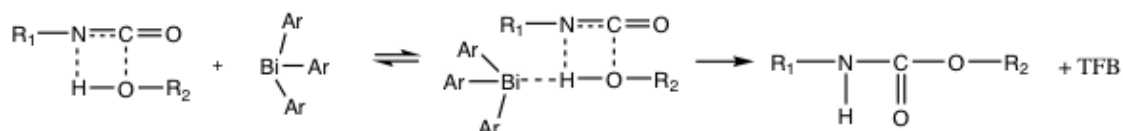


Figur 1.6 Mulig mekanisme for reaksjonen mellom isocyanat og alkohol katalysert av DBTDL

Kompleksdannelsen mellom hydroksyl og isocyanat er ikke ønskelig for den katalytiske effekten av DBTDL. DBTDL må ødelegge dette komplekset før den uretandannende reaksjonen kan skje. Niyogi *et al.* har vist at det er mer effektivt å tilsette DBTDL til en blanding av

isocyanat og alkohol enn å tilsette DBTDL til alkoholen før blanding. Da unngår man at alkohol-DBTDL-komplekset dannes i særlig grad, og uretandannelsen forsinkes ikke [4].

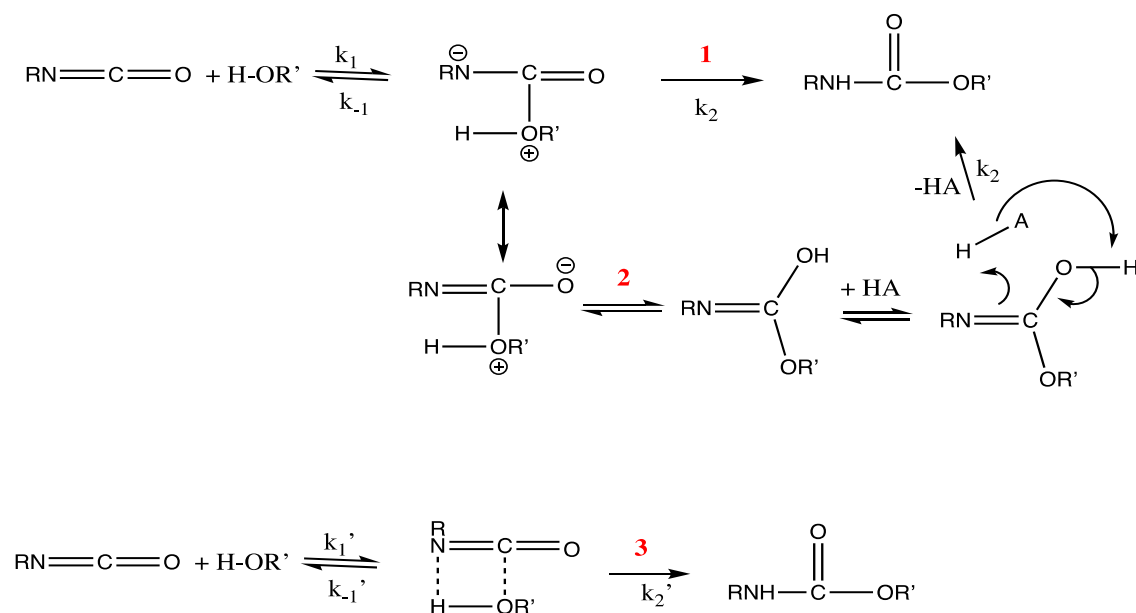
Trifenylvismut (TFB) har lavere katalytisk effekt enn DBTDL. TFB har vist seg å kunne danne kompleks med hydroksyl, men ikke med isocyanatet. TFB har i motsetning til DBTDL mulighet til å aktivere isocyanat-hydroksyl-komplekset og da danne uretan direkte. En mulig mekanisme for reaksjonen mellom isocyanat og alkohol katalysert av TFB er gitt i Figur 1.7 [3].



Figur 1.7 Mulig mekanisme for reaksjonen mellom isocyanat og alkohol katalysert av TFB

1.5 Reaksjonskinetikk

Det er foreslått flere mulige reaksjonsmekanismer for den ukatalyserte reaksjonen mellom isocyanat og alkohol. Tre av disse er vist i Figur 1.8 [5].



Figur 1.8 Foreslåtte mekanismer for den ukatalyserte reaksjonen mellom isocyanat og alkohol

I den første og siste mekanismen går reaksjonen via henholdsvis et ionisk kompleks og en syklisk overgangstilstand. I mekanisme 2 skjer det en interaksjon med et nytt protonert molekyl.

Reaksjonen mellom isocyanat og alkohol forløper mest sannsynlig via den første eller siste foreslåtte mekanismen, og er funnet å følge 1. ordens kinetikk med hensyn på hver av reaktantene. Dette gir totalt en 2. ordens reaksjon med hastighetsuttrykk som gitt i Likning 1-1 [5].

$$\frac{-d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH] \quad (1-1)$$

der [NCO] og [OH] er konsentrasjonen av henholdsvis isocyanat- og hydroksylgrupper.

Om det antas at det ikke skjer bireaksjoner, og konsentrasjonene av NCO og OH er like store, blir Likning 1-1 en separabel 2. ordens differensiallikning.

Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR) kan brukes til å studere kinetikken i herdingsreaksjoner med polyuretaner. Ut fra Beer-Lamberts lov, som er gitt i Likning 1-2, er absorbansen proporsjonal med konsentrasjonen:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (1-2)$$

A er absorpsjon, ϵ er absorptivitet gitt i $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, l er veilengden gitt i cm og c er konsentrasjonen gitt i mol/L [6].

Beer-Lamberts lov har et gyldighetsområde, og gjelder blant annet ikke ved veldig høye eller veldig lave konsentrasjoner. Absorbansen gitt som toppareal eller topphøyde kan, om Beer-Lamberts lov er gyldig, brukes som mål på konsentrasjon. Kinetikkberegninger kan gjøres basert på målt absorbans for NCO-båndet i IR-spekteret. Etter hvert som polyuretan dannes, vil NCO forbrukes, og hastigheten til NCO-nedgangen er dermed et mål på reaksjonshastigheten (om det antas at bireaksjoner ikke skjer). Som intern standard er absorbansen for CH-strekk ved $2910\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ brukt, da denne ikke skal påvirkes av reaksjonen.

1.6 Viskoelastiske egenskaper

Polymerer er viskoelastiske. Det betyr at de har både elastiske og viskøse egenskaper [7]. Disse egenskapene kan blant annet karakteriseres ved lagrings- og tapsmodulen og dempningsfaktoren, $\tan\delta$. Lagringsmodulen, G' , er et mål på den elastiske energien til materialet, mens tapsmodulen, G'' , er et mål på den uelastiske energien. Dempningsfaktoren er definert ved:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (1-3)$$

Et reometer kan brukes til å studere herdingsreaksjon for polymerer. Da måles blant annet $\tan\delta$ og viskositeten til prøven. Tiden når $\tan\delta = 1$ kalles ofte «pot life» og er et mål på hvor raskt kryssbindingene i systemet dannes. Ved denne tiden er gjerne graden av kryssbinding såpass stor at videre miksing av prøven vil være vanskelig.

1.7 Glassovergangstemperatur

Glassovergangstemperaturen, T_g , representerer temperaturområdet hvor de fysikalske egenskapene til amorfe polymerer endrer seg drastisk, men representerer ikke en faseovergang. Glassovergangen skjer over et temperaturintervall, men det er likevel vanlig å beskrive den ved hjelp av denne spesifikke glassovergangstemperaturen. For temperaturer under T_g blir en polymer mer glassaktig, hard og skjør. For temperaturer over T_g er den elastisk og gummi-liknende. I bindemiddel er det ønskelig at polymeren er elastisk i hele anvendelsesområdet. I og med at polymerens egenskaper i stor grad endres i glassovergangen, er det derfor en fordel med lav T_g [8].

DSC og DMA er to instrumenter som kan brukes for å måle T_g . For DSC bestemmes T_g fra vendepunktet for tangentlinjen til det endoterme signalet som skyldes glassovergangen. For DMA kan ulike mål på T_g brukes, der maksimalverdien for tapsmodulen G'' ved en frekvens på 1 Hz er et vanlig valg, og forutsetter at oppvarmings- eller nedkjølingshastigheten er lav nok til at det ikke oppstår store temperaturgradienter i prøven under forsøket..

1.8 Kissingers og Ozawas metode

Kissingers metode er en av de enkleste for å beregne aktiveringsenergi, siden vi ved bruk av denne metoden ikke trenger fullstendig kjennskap til reaksjonsmekanismen. Metoden antar at reaksjonsmekanismen er kompatibel med en modell av orden n . Kissingers likning er gitt i Likning 1-4.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1-4)$$

der β er oppvarmingshastigheten, T_p er temperaturen gitt i K for den eksoterme toppen, A er en pre-eksponensiell faktor, R er den universelle gasskonstanten ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) og E_a er aktiveringsenergien. Ved å plote $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ mot $(1/T)$ kan vi få en rett linje med $(-E_a/R)$ som stigningstall og $\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$ som skjæringspunkt [9,10].

For Ozawas metode antas heller ingen reaksjonsmodell, og er derfor en annen enkel måte å beregne aktiveringsenergien på. Ozawas likning er gitt i Likning 1-5.

$$\log \beta = \text{konstant} - \frac{0,4567E_a}{RT_p} \quad (1-5)$$

Her kan aktiveringsenergien finnes ved å plote $\log \beta$ mot $1/T$. Vi får da en rett linje med stigningstall $(-0,4567 \cdot E_a/R)$ [9,10].

2 Eksperimentelt

2.1 Kjemikalier

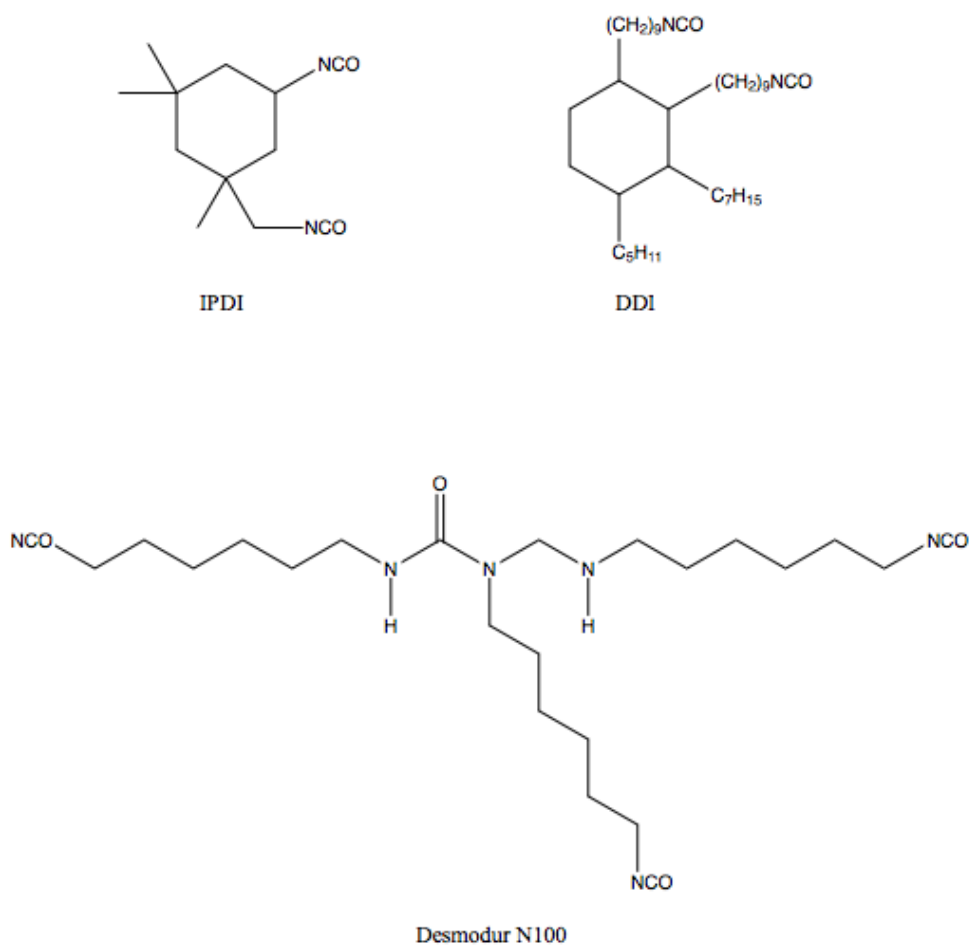
2.1.1 Herdere

Herderne brukt i forsøkene er gitt i Tabell 2.1, og strukturene er gitt i Figur 2.1.

Tabell 2.1 Oversikt over herdere brukt i forsøkene

Herder	Forkortelse	Lot.nr	Produsent	NCO-innhold
Isophorondiisocyanat	IPDI	14052622	Brenntag Nordic ¹	38 vekt-%
Dimeryldiisocyanat	DDI	1501060010059547	Cognis Corporation	14 vekt-%
Desmodur N100	N100	LL4 751	Bayer Material Science	22 vekt-%

¹ Leverandør



Figur 2.1 Strukturformel for herdere brukt i forsøkene

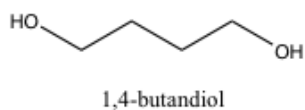
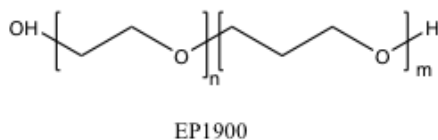
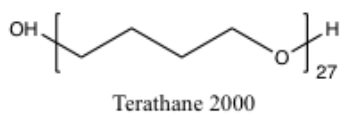
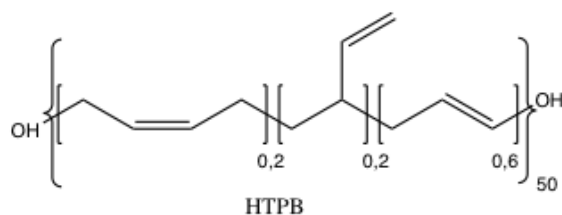
2.1.2 Prepolymerer

Prepolymerene brukt i forsøkene er gitt i Tabell 2.2, og strukturen er gitt i Figur 2.2.

Tabell 2.2 Oversikt over prepolymerene brukt i forsøkene

Prepolymer	Forkortelse	Lot.nr.	Produsent	Molekylvekt (g/mol)	OH-innhold (g/eq OH)
Hydroksylterminert polybutadien	HTPB (R45HT)	PP14011801	Cray Valley	Ca. 2800	1136,36
Voranol EP1900	EP1900	WH20091503		Ca. 3800	1900
Terathane 2000		WB12820605	Brenntag Nordic ¹	Ca. 2000	1000
1,4-butandiol		STBD2268	Sigma Aldrich	90,12	45,06

¹Leverandør



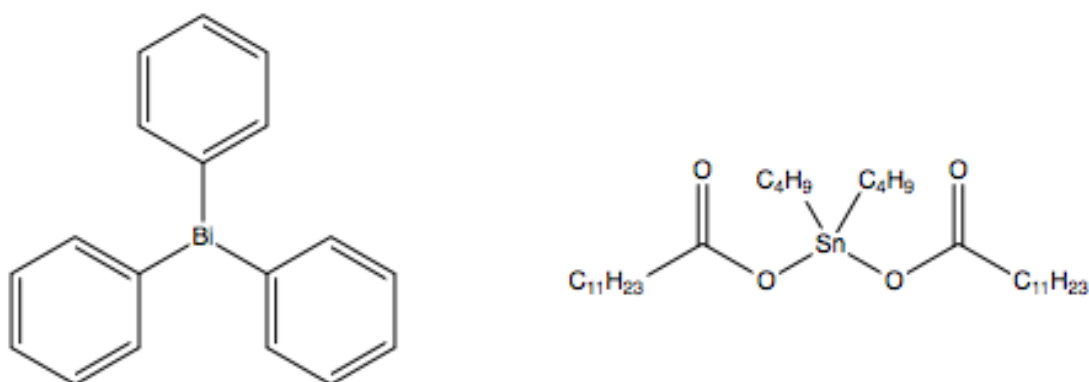
Figur 2.2 Strukturformel for prepolymerene brukt i forsøkene

2.1.3 Katalysatorer

Disse herdingskatalysatorene ble benyttet:

- DBTDL – Dibutyltinn-dilaurat, art. 820421.
- TFB – Trifenylvismut, Boulder Scientific Company, lot. nr. A-TPB-123023-1.

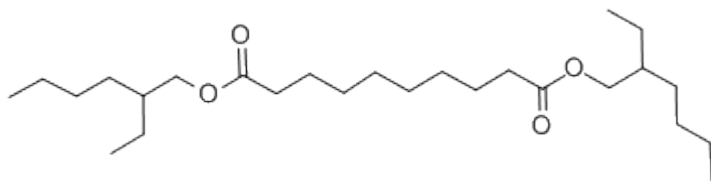
Strukturen til katalysatorene er gitt i Figur 2.3.



Figur 2.3 Strukturformel for katalysatorene brukt i forsøkene: TFB (til venstre) og DBTDL

2.1.4 Mykner

Én av prøvene (LPL15) inneholdt en mykner, dioktylsebasat (DOS). Strukturen er vist i Figur 2.4.



Figur 2.4 Struktur av DOS

2.2 Fremstilling av polymermatriser

Herderen og prepolymeren veide jeg ut i et plastbeger, og blandingen ble mikset med glasstav i omtrent to minutter. Jeg lagde tidlig en 1 % -løsning med katalysatoren DBTDL i HTPB ved å veie inn DBTDL i et prøveglass og fortynne med HTPB. Denne løsningen ble plassert i kjøleskap og brukt i alle blandingene som inneholdt DBTDL. For blandingene med DBTDL veide jeg først ut katalysatormengden som skulle brukes før jeg tilsatte prepolymer og herder, og mikset som tidligere. Blandingene med katalysatoren trifenylysmut, TFB, laget jeg ved først å veie ut TFB og HTPB, mikse dette og sette blandingen i varmeskap ved 60 °C for å få god oppløsning. Da blandingen hadde stått i omtrent 10 minutter ble herderen veid inn og miksing gjentatt. Prøveblandingene ble etter miksing plassert i varmeskap for herding.

Før miksing av prøveblandingene lot jeg alltid prepolymer, herder, mykner og katalysator stå til temperering ved romtemperatur. For å smelte Terathane 2000, sto den i varmeskap ved 60 °C over natten eller noen timer før den skulle brukes. 1,4-butandiol måtte også stå en times tid i varmeskap ved 60 °C før bruk.

Sammensetning og temperatur for de ulike prøvematrixene er gitt i Vedlegg A. Prøvene er navnsatt med «LPL» og et løpenummer.

2.3 Fourier transform infrarød spektroskopi (FTIR)

Instrumentet jeg brukte var Nicolet Avatar iS10 med diamantplate for ATR-målinger. Temperaturen ble styrt av en SpectraTech Thermal ARK kontrollenhet. Oppløsningen for hvert FTIR-spekter var 4 cm⁻¹, og hvert spekter var basert på 32 scan. Analyseprogrammet jeg brukte var Omnic.

For de fleste prøvematrixene som ble analysert med FTIR ble samme prøve fulgt under store deler av herdingsforløpet. Prøvene appliserte jeg på FTIR-instrumentet og de fikk stå med kontinuerlig opptak av spektrale til neste dag eller over en helg. Unntakene var prøvene LPL18, LPL19, LPL20 og LPL22. Her tok jeg jevnlig opp spektrale fra blandingen som sto i varmeskap. Før hvert prøveuttak mikset jeg blandingen med glasstav i omtrent ett minutt.

2.4 Shore A

For målinger av Shore A-hardhet brukte jeg Bareiss BS61 durometer. Verdien etter 5 sekunder ble notert for målinger på ulike steder i prøven. Jeg brukte senere gjennomsnittsverdien av disse målingene.

2.5 Reometer

Reometeret jeg brukte var et Anton Paar Modular Compact MCR102 reometer. Det ble brukt en oscillerende bevegelse med frekvens på 1 Hz, 5 % amplitude og en gapstørrelse på 0,5 mm. Herdetemperaturen var 60 °C.

2.6 Differensiell skanning kalorimetri (DSC)

Jeg brukte i hovedsak DSC for å bestemme glassovergangstemperaturen, T_g , men også for å se om det var mulig å studere en herdingsreaksjon med instrumentet.

Instrumentet jeg brukte var DSC Q1000 fra TA Instrument. Analyseprogrammet var TA Universal Analysis. Jeg veide ut prøvene (1-2 mg) i aluminiumbeholdere som jeg forseglet med lokk. Temperaturmodulert DSC ble benyttet. Her er det i tillegg til den vanlige lineære oppvarmingen eller nedkjølingen en sinusmodulert oppvarming eller nedkjøling. Dette gir en mer kompleks temperaturprofil. For bestemmelse av glassovergangstemperaturen ble prøven først kjølt ned til -90 °C og varmet opp til -30 °C med en hastighet på 3 °C/min. Den modulerte temperaturen var på +/- 1 °C og modulasjonsperioden lå på 60 s.

Jeg forsøkte å studere en herdingsreaksjon på DSC. Jeg veide da ut prøver (2-3 mg) og disse ble oppvarmet fra 25 °C til 200 °C med oppvarmingshastigheter på 1, 3, 10 og 20 °C/min.

2.7 Dynamisk mekanisk analyse (DMA)

Jeg brukte DMA for å bestemme glassovergangstemperaturen, T_g , til utvalgte prøver. Jeg brukte instrumentet DMAQ800 fra TA Instruments. Prøvene som var ferdigherdet kuttet jeg i rektangulære stykker med en bredde på omtrent 4-5 mm. En Dual Cantilever klemme med prøvelengde 20 mm ble brukt for å holde prøvene på plass. En amplitude på 15 µm og en frekvens på 1 Hz ble brukt for alle DMA-kjøringene. Temperaturprogrammet var:

1. Rask nedkjøling fra romtemperatur til -40 °C
2. Isotermt ved -40 °C i 10 min
3. Nedkjøling til -90 °C med 3 °C/min
4. Isotermt ved -90 °C i 10 min
5. Oppvarming til -30 °C med 3 °C/min

Analyseprogrammet jeg brukte var TA Universal Analysis.

2.8 Termogravimetrisk analyse (TGA)

TGA-analyser gjorde jeg på instrumentet TGA/SDTA851 fra Mettler Toledo. Prøver (1-2 mg) jeg hadde veid ut ble varmet opp med en hastighet på 10 °C/min fra 30 til 500 °C under nitrogenatmosfære (50 ml/min). Analyseprogrammet jeg brukte var STARE Evaluation.

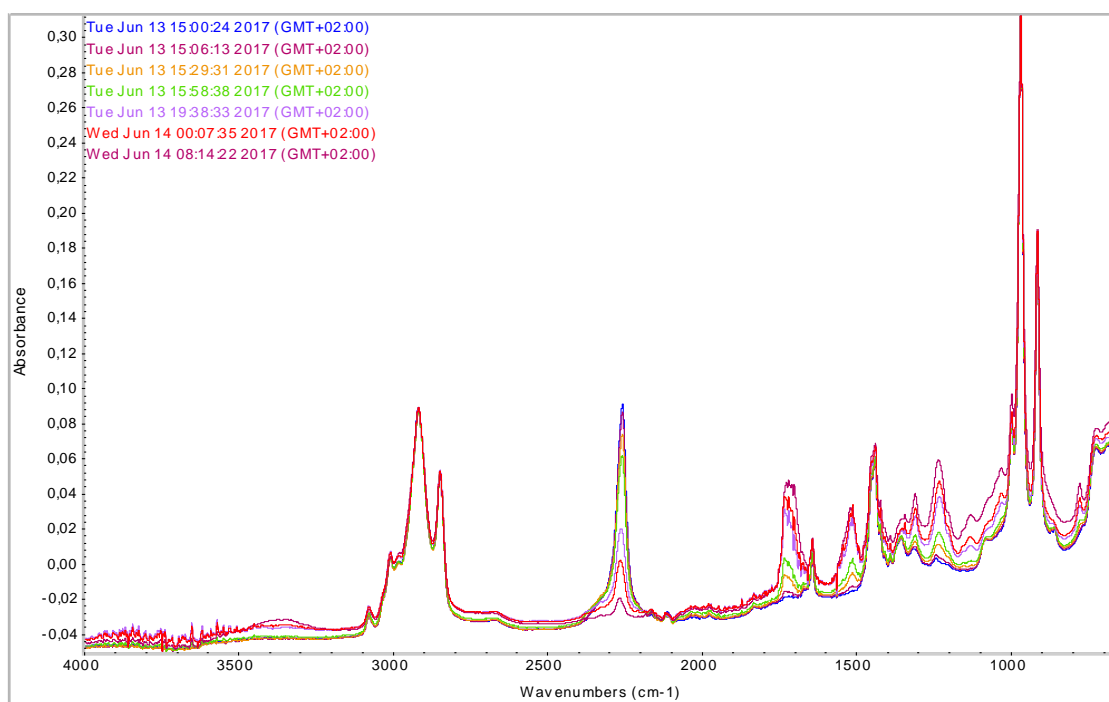
3 Resultater og diskusjon

3.1 Miksing av prøver

Håndmiksing av prøvene i omtrent to minutter viste seg å være en god miksemetode. For noen av prøvene gjorde jeg en test på om blandingen var homogen etter denne miksing. Jeg tok opp et IR-spekter av prøven, mikset litt mer og tok opp et nytt spekter. Disse spektrene overlappet så jeg konkluderte med at håndmiksing i to minutter var tilstrekkelig.

3.2 FTIR

Figur 3.1 viser FTIR-spektre tatt opp under herdingen for systemet HTPB/IPDI ved ulike herdetider. I er et utvalg bånd fra FTIR-spektrene karakterisert, og jeg har kommentert om båndene øker eller avtar i intensitet. Herdingsforløpet og FTIR-båndene er representative for de andre herdesystemene. FTIR-spektre for de herderne og prepolymerene som er brukt, er gitt i Vedlegg B.



Figur 3.1 FTIR-spektre tatt opp på ulike tidspunkt under herdingen av LPL3

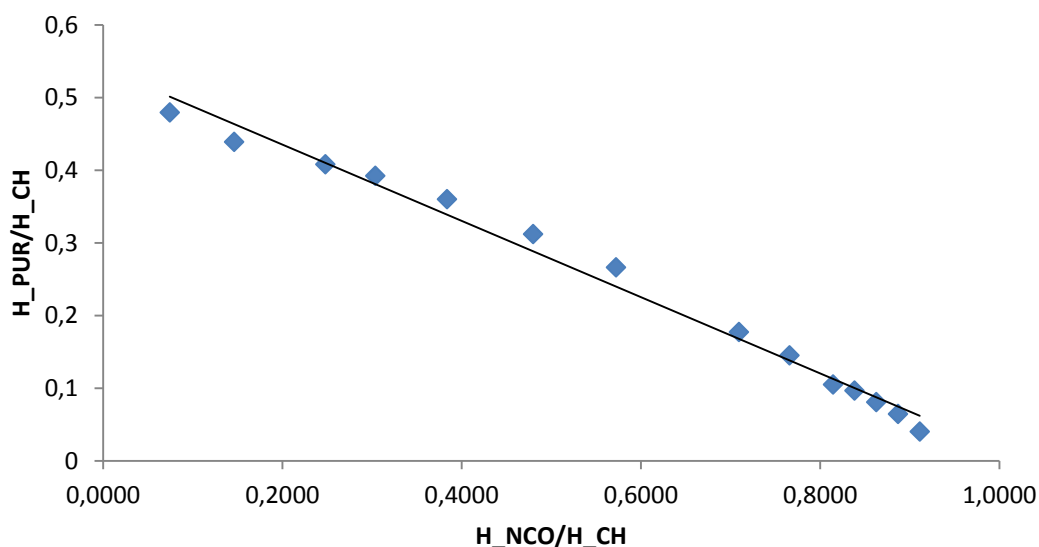
Det karakteristiske isocyanatbåndet kommer ved ca. 2250 cm⁻¹. Dette avtar i intensitet etter hvert som polyuretan dannes. I og med at dette båndet har så stor intensitet, egner det seg godt til kvantitative bestemmelser. Vi ser at bånd for blant annet CH-strekk ved ca. 2900 og 3000 cm⁻¹ holder seg konstant under herdingsforløpet. Det skyldes at det ikke skjer noe med de lange hydrokarbonkjedene under reaksjonen. Siden båndene ikke skal endre seg egner de seg

godt for bruk som intern standard. Som mål på NCO-konsentrasjonen, og dermed reaksjonshastigheten, er absorbanse for NCO ved 2250 cm^{-1} dividert med absorbanse for CH ved 2900 cm^{-1} brukt. Polyuretanbånd vokser fram ved blant annet 1715 cm^{-1} (C=O strekk), 1638 cm^{-1} og 1510 cm^{-1} (amid-2).

Tabell 3.1 Oversikt over utvalgte FTIR-bånd, hvilken type bånd det er og om det øker, avtar eller forblir konstant under herdingen [11-13].

Type	Bølgetall (cm^{-1})	Endring i løpet av herdingen
N-H strekk	3350	Øker
C-H strekk (sp^2 -hybridisert)	3074,3004	Konstant
C-H strekk (sp^3 -hybridisert)	2914, 2843	Konstant
N=C=O strekk (isocyanat)	2253	Avtar
C=O strekk (amid-1)	1715	Øker
N-H bøye, C=N strekk (amid-2)	1638, 1510	Øker
C-H scissoring	1435	Konstant
C-O strekk/C-N strekk	1306	Øker
N-H strekk (amid 3)	1231	Øker
C=C bøye	993, 964, 909	Omtrent konstant
C-N skjelett-strekk	776	Øker

Hvis det ikke er bireaksjoner til stede skal isocyanatmengden avta i samme hastighet som polyuretan dannes. For å undersøke dette kan et plott av uretanskonsentrasjonen mot isocyanatkonsentrasjonen lages. Et slikt plott er gitt i Figur 3.2 for LPL3.



Figur 3.2 Uretanmengde som funksjon av isocyanatmengde (LPL3)

Bortsett fra LPL16 kunne en slik sammenheng ses for alle blandinger der uretanbåndet ble analysert. Vi ser at den lineære sammenhengen mellom uretankonsentrasjonen og herderkonsentrasjonen er god. Likevel er ikke linjen helt rett ($R^2 = 0,9881$), og det er mulig at det skjer noen bireaksjoner med blant annet vann.

3.2.1 Kvalitetskontroll

Beer-Lamberts lov sier at absorpsjonen er proporsjonal med konsentrasjonen. Jeg undersøkte gyldigheten av denne loven for et av polymersystemene. Dette gjorde jeg ved å måle absorpsjonen for ulike NCO-konsentrasjoner. Ved å plote de målte absorpsjonene mot de kjente konsentrasjonene er det forventet å få en rett linje om Beer-Lamberts lov gjelder. Et slikt plott ga en rett linje ($R^2=0,998$) og det ser ut til at loven gjelder i det aktuelle konsentrasjonsområdet, og at det er akseptabelt å bruke absorpsjon som et mål på NCO-konsentrasjonen. I tillegg er det ved tidligere arbeider ved FFI funnet at Beer-Lamberts lov er gyldig for absorpsjon under 1,5 – noe det hele tiden var i mitt tilfelle [14].

Jeg kontrollerte også om mengden prøve som ble applisert på IR-instrumentet hadde betydning for målt absorpsjon, noe den kunne tenkes å ha. Dette ble gjort ved å ta opp gjentatte spektre for flere av de rene prøvene og undersøke om spektrene overlappet eller ikke. Spektrene ble helt like, selv om den appliserte prøvemengden ikke var identisk, og det konkluderes derfor med at prøvemengden ikke innvirker på resultatene så lenge diamanten er dekket.

Som mål for konsentrasjonen av NCO kan både høyden og arealet av båndene i IR-spekteret brukes. Jeg gjorde derfor en vurdering på hva som var det beste valget for mål på konsentrasjonen. Arealet av NCO-toppen ga relativt store unøyaktigheter på grunn av overlappende signal fra CO_2 ved 2350 cm^{-1} . I og med at høyden fungerer fint som mål på konsentrasjonen ble det besluttet at dette ville gi mest nøyaktig resultat. Selv om det mest vanlige i litteraturen er å bruke arealet som absorpsjonsverdi, vil det fungere å bruke høyden, da den skal være proporsjonal med arealet. Dette ble også kontrollert for et annet bånd enn NCO-båndet, der plott av areal mot høyde av båndet ga en rett linje, altså en bekreftelse på proporsjonalitet.

3.2.2 Kinetikk

FTIR ble brukt til å finne kinetiske data for herdingsreaksjonene. En 1. ordens reaksjon skal gi en rett linje når $\ln(H_{\text{NCO}}/H_{\text{CH}})$ plottes mot tiden. En 2. ordens reaksjon skal gi en rett linje ved å plote $1/(H_{\text{NCO}}/H_{\text{CH}})$ mot tiden. Dette gjelder når $H_{\text{NCO}}/H_{\text{CH}}$ her brukes som et mål på konsentrasjonen av NCO, hvor H_{NCO} er absorpsjonen for NCO-båndet uttrykt ved høyden og H_{CH} er absorpsjonen for CH-strekk uttrykt ved høyden av båndet. Stigningstallet til den rette linjen gir da hastighetskonstanten i min^{-1} . For alle herdingsreaksjonene det var mulig for, ble det laget et 1. og 2. ordens plott. Jeg valgte et tidsrom fra herdingen der tilpasningen til 1. og 2. ordens kinetikk er rimelig god. For noen av herdingsreaksjonene kunne kun en økning i NCO-mengden

observeres, og kinetiske data var dermed ikke mulig å beregne. Denne observasjonen kan skyldes at isocyanaten i et tidlig stadium i herdeprosessen skilles ut fra blandingen og oppkonsentreres på IR-platen.

I Vedlegg C er alle hastighetskonstantene gitt med enhet min^{-1} samt deres R^2 -verdi. Det er tydelig at 2. ordens reaksjonskinetikk passer best for de ukatalyserte reaksjonene, men flere av dem viser også en god tilpasning til 1. ordens reaksjon. De katalyserte reaksjonene, spesielt de med DBTDL, gir også relativt gode tilpasninger til 2. ordens kinetikk, men her er det i så fall snakk om en pseudo 2. ordens reaksjon. For TFB var det vanskeligere å tilpasse reaksjonen til både 1. og 2. ordens reaksjonskinetikk. I vedlegget er det derfor gitt to ulike tidsrom, et for tidsrommet der 1. orden passet best og et der 2. orden passet best.

Det er fra teorien forventet at ukatalyserte reaksjoner følger 2. ordens reaksjonskinetikk. Det er da snakk om 1. ordens kinetikk for hver av reaktantene (OH og NCO) som totalt gir 2. ordens. I og med at alle reaksjonene det ble gjort kinetiske beregninger for hadde c/p^1 lik 1, er det antatt at NCO-konsentrasjonen er lik OH-konsentrasjonen og at reaksjonskinetikken dermed er 2. ordens med hensyn på NCO. Om en slik 2. ordens kinetikk antas, kan hastighetsuttrykket skrives som:

$$\frac{-d[\text{NCO}]}{dt} = k[\text{NCO}]^2 \quad (3-1)$$

der $[\text{NCO}]$ er den molare konsentrasjonen av NCO-grupper og k er hastighetskonstanten.

I og med at konsentrasjonen uttrykkes som $H_{\text{NCO}}/H_{\text{CH}}$ kan omsetningsgraden (α) uttrykkes som gitt i Likning 3-2:

$$\alpha = \frac{[\text{NCO}]_0 - [\text{NCO}]_t}{[\text{NCO}]_0} = 1 - \frac{\left(\frac{H_{\text{NCO}}}{H_{\text{CH}}}\right)_t}{\left(\frac{H_{\text{NCO}}}{H_{\text{CH}}}\right)_0} \quad (3-2)$$

der indeks 0 står for startbetingelser og indeks t står for betingelser ved tiden t [15].

Ved hjelp av Likning 3-1 og Likning 3-2 får vi Likning 3-3 [15]:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = k[\text{NCO}]_0 t \quad (3-3)$$

Et plott av $\alpha/(1-\alpha)$ mot tiden t gir en rett linje for en 2. ordens reaksjon. Stigningstallet vil da være $k[\text{NCO}]_0$, der k har enheten $\text{Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$. Disse hastighetskonstantene er gitt i Tabell 3.2 sammen med R^2 -verdien og tidsrommet for beregning av k .

¹ c/p står for «curative to polymer ratio», og er i dette tilfellet molforholdet mellom NCO- og OH-grupper.

Tabell 3.2 Oversikt over hastighetskonstanten (k), R^2 -verdien og tidsrom for beregning av k for de ulike prøvene.

Prøve	Innhold	Temperatur (°C)	k ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2	Reaksjonstid (min)
LPL3	HTPB + IPDI	60	0,007	0,9994	23-547
LPL9	HTPB + IPDI	40	0,0017	0,9973	62-1272
LPL11	HTPB + N100	60	0,0009	0,9927	124-1231
LPL12	HTPB + IPDI	25	0,0008	0,999	58-3170
LP-13	HTPB + DDI	60	0,01	0,996	25-915
LPL17	Terathane 2000 + N100	60	0,005	0,9922	299-1278
LPL20	HTPB + IPDI + DBTDL (10 ppm)	60	0,0064	0,9924	0-290
LPL22	HTPB + IPDI + DBTDL (100 ppm)	60	0,01	0,9859	33-223
LPL23	HTPB + IPDI + N100	60	0,0026	0,997	41-1034
LPL24	HTPB + 1,4-butandiol (4:1) + IPDI	60	0,0036	0,9957	0-1156
LPL25	1,4-butandiol + IPDI	60	0,0004	0,9881	195-487
LPL26	HTPB + Terathane 2000 (1:1) + IPDI	60	0,0017	0,9978	0-1034
LPL27	HTPB + 1,4-butandiol (2:1) + IPDI	60	0,0033	0,9925	70-852
LPL34	HTPB + IPDI + TFB 0,1 %	60	0,25	0,975	23-236
LPL36	HTPB + IPDI + TFB 0,03 %	60	0,054	0,991	0-361
LPL37	HTPB + IPDI + TFB 0,03 %	40	0,017	0,9916	35-1277
LPL38	HTPB + IPDI + TFB 0,03 %	25	0,006	0,9906	236-1581

For de katalyserte reaksjonene er det mulig det er en grov antagelse å si at reaksjonen følger 2. ordens kinetikk, spesielt for reaksjonene som er katalysert med TFB (se diskusjon senere). Det er uansett snakk om pseudo 2. ordens kinetikk. Ved å ha antatt at alle reaksjonene følger en 2. ordens kinetikk, gir det en grovestimering av hastighetskonstanten med samme enhet. Dette er i hovedsak gjort for sammenligningens skyld og for senere å beregne aktiveringsenergien med disse hastighetskonstantene.

3.2.2.1 HTPB med ulike herdere

I herdingsforsøkene LPL3, LPL11 og LPL13 ble HTPB herdet med henholdsvis IPDI, N100 og DDI ved 60 °C. Ut fra hastighetskonstantene (se Tabell 3.2) er reaksjonen med DDI raskest,

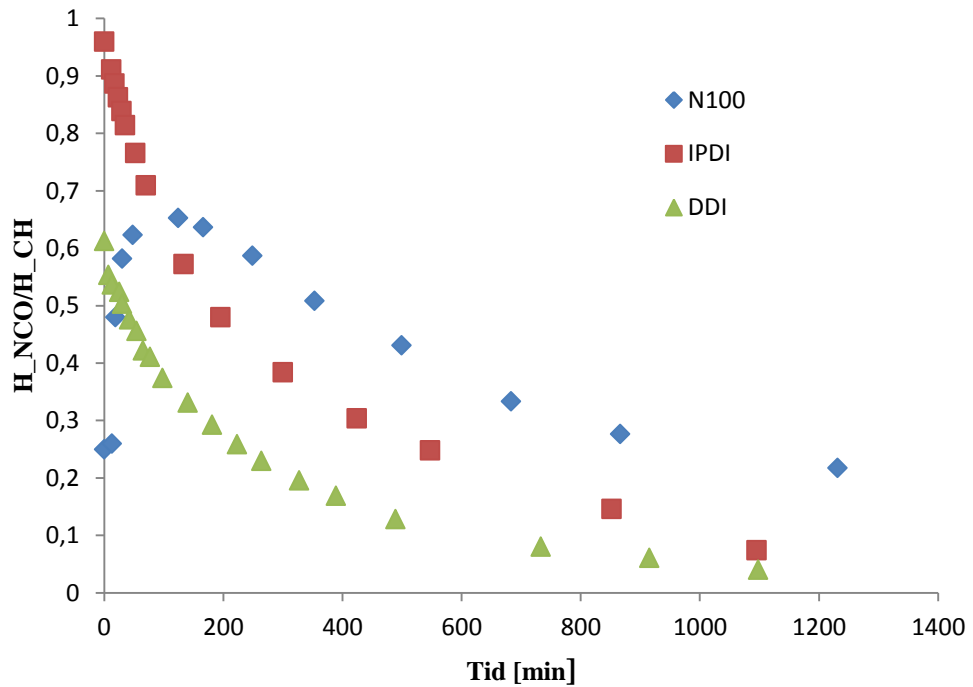
mens reaksjonen med N100 er den tregeste. Det er tidligere vist at reaktiviteten til DDI er større enn den for IPDI [16]. Dette skyldes trolig at fleksibiliteten til den langkjedede hydrokarbonkjeden i DDI fremmer reaksjonen i større grad enn sykloheksanringen i IPDI. Hastighetskonstanten for HTPB/N100 er ganske mye lavere enn for HTPB/DDI og HTPB/IPDI. N100 er et forgrenet molekyl, og trolig spiller sterisk hindring i større grad inn her. N100 er en trifunksjonell herder, i motsetning til DDI og IPDI som er difunksjonelle. N100 kan derfor danne kryssbindinger, noe som vil gi en økning i viskositeten til prøven. Ved en for stor økning i viskositeten kan diffusjonen av reaktive grupper bli vanskelig. Det kan derfor tenkes at diffusjonsproblemene er større for systemet med N100 enn for IPDI og DDI.

Coutinho har tidligere vist at det ved omsetninger over 50 % er flere avvik fra 2. ordens reaksjon for IPDI enn for DDI [16]. Dette forklares ved at de to isocyanatgruppene i IPDI har ulik reaktivitet på grunn av steriske og induktive effekter. I DDI har de to NCO-gruppene samme reaktivitet siden de er separert med en lang hydrokarbonkjede. Større avvik for IPDI sammenlignet med DDI var ikke tydelig for disse forsøkene. Ved veldig høye omsetninger kunne jeg se avvik for både DDI og IPDI, men for noen av prøvene med HTPB/IPDI var ikke dette tilfelle. Årsaken til at det ikke er mulig å se denne forskjellen på IPDI og DDI, kan være at det i det i litteraturen er brukt løsningsmiddel, noe det ikke er gjort her. Diffusjonen kan derfor spille en større rolle ved starten i mine forsøk, enn for dem med løsningsmiddel.

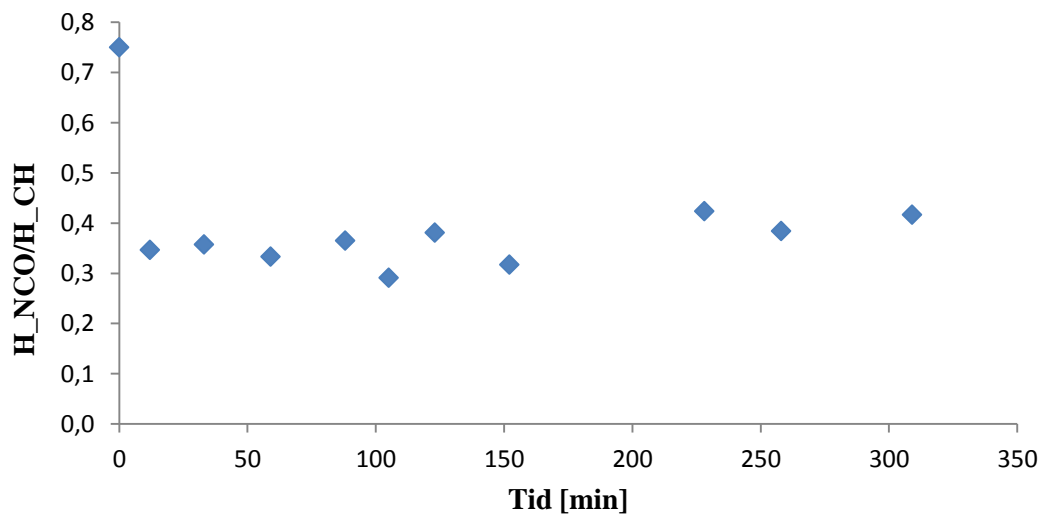
Reshmi *et al.* og Keskin *et al.* observerte også slike avvik for omsetninger over 50 % for systemer med GAP (Glycidyl Azide Polymer)/N100 og GAP/IPDI [17,18]. De forklarer dette med at diffusjonseffekter da begynner å styre reaksjonshastigheten. For forsøkene i denne oppgaven observerer jeg ikke slike avvik før veldig høye omsetninger. Det er grunnen til at jeg har tatt med tidsrom som inkluderer omsetninger over 50 % i beregninger av hastighetskonstanten. Jeg undersøkte om omsetninger under 50 % ga bedre resultater, men det gjorde de ikke.

Figur 3.3 viser plott av høyden av NCO dividert med høyden av CH-båndet som funksjon av herdetiden for prøvene LPL3, LPL11 og LPL13. For LPL11 (som inneholdt N100) kan vi se en tydelig stigning i NCO-konsentrasjonen til å begynne med. Denne trenden kan også observeres for de andre prøvene som inneholdt N100. For prøvene med IPDI og DDI synker NCO-konsentrasjonen helt fra begynnelsen uten en stigning i starten. Det er ikke mulig at NCO-konsentrasjonen øker i løpet av reaksjonen. N100 har større tetthet (1,14 g/mL) enn IPDI (1,058 g/mL) og DDI (0,95 g/mL), og skiller seg dermed mest fra tettheten til HTPB (0,90 g/mL). Det kan være at N100, siden den har større tetthet enn prepolymeren, trekkes mot bunnen av dråpen på instrumentet og at det derfor ser ut til at konsentrasjonen i begynnelsen øker. I og med at N100 har større tetthet enn de andre herderne kan det forklare hvorfor trenden observeres kun for N100. På grunn av dette ser det ut til at N100 trenger større grad av miksing ved start enn det IPDI og DDI gjør. I LPL18 ble forsøket med HTPB og N100 gjentatt, men med en alternativ framgangsmåte. Jeg forsøkte å se om resultatene endret seg om jeg lot prøvene stå i varmeskap hele tiden og jevnlig tok ut prøver til IR. Før hvert prøveuttak rørte jeg i blandingen for å få god homogenitet. Dette ga ikke gode resultater. NCO-konsentrasjonen forandret seg minimalt, og viste da både reduksjon og økning (se Figur 3.4). En forklaring kan

være at røringen ikke var god nok, men det konkluderes likevel med at det ikke er en bedre egnet metode.



Figur 3.3 Absorbans av NCO dividert med absorbans for CH som funksjon av herdetiden.



Figur 3.4 Absorbans av NCO dividert med absorbans for CH som funksjon av herdetiden

3.2.2.2 Andre prepolymere

I tillegg til prepolymere HTPB gjorde jeg forsøk med de difunksjonelle prepolymere EP1900, Terathane 2000 og 1,4-butandiol. Her var det herdingskvaliteten som var av størst interesse og ikke kinetikken. Mye av diskusjonen når det gjelder valg av prepolymer er derfor presentert under senere avsnitt.

EP1900

I herdingsreaksjonene LPL14 og LPL16 ble EP1900 brukt som prepolymer sammen med henholdsvis N100 og IPDI. I forsøket med EP1900 og N100 var det ikke mulig å få ut kinetiske data da den målte NCO-konsentrasjonen gjennom hele forsøket steg. Det at NCO-konsentrasjonen skulle stige i begynnelsen var forventet av samme grunn som HTPB og N100 i starten ga en økning, men her sluttet aldri NCO-mengden å øke. For EP1900 sammen med IPDI viste IR-spekteret av prøven som hadde ligget på IR-instrumentet over natten et forbruk av NCO, men ingen dannelse av polyuretan. Det må altså være bireaksjoner som er årsaken til nedgangen i NCO. Det ble også tatt opp IR-spekter av prøven som hadde stått i varmeskapet. Denne viste en mindre nedgang i NCO-konsentrasjonen, men her var det derimot vekst i polyuretanmengden. Årsaken til forskjellen mellom de to prøvene er ukjent. Det kan tenkes at temperaturen på FTIR-instrumentet og i varmeskapet ikke var nøyaktig den samme og at det hadde betydning. Ulike betingelser for bireaksjoner kan også ha spilt inn, blant annet ulik grad av fuktighet.

I LPL19 forsøkte jeg å gjennomføre forsøket med EP1900 og N100 på nytt, men nå med kontinuerlig røring slik som for LPL18. Dette viste ikke gode resultater. NCO-mengden gikk så vidt ned i begynnelsen, men holdt seg deretter omtrent konstant. Det var ikke mulig å gjøre noen kinetiske beregninger. En mulig årsak til dette er at reaksjonen er for treg til at den hadde kommet helt i gang før forsøket ble avsluttet. Fra forsøket med HTPB og N100 på IR-instrumentet tok det lang tid før mengden begynte å avta etter en stigning i begynnelsen. Det kan også være at blandbarheten til EP1900 og N100 er for dårlig. Resultatet var likevel en ferdighetsprøve av LPL19, men den var veldig myk.

Terathane 2000

I LPL17 ble Terathane 2000 brukt som prepolymer sammen med N100. Bruk av Terathane 2000 som prepolymer ga i motsetning til EP1900 gode resultater. Reaksjonen så ut til å følge 2. ordens kinetikk. Hastighetskonstanten for reaksjonen viste at N100 reagerer raskere med Terathane enn med HTPB (se Tabell 3.2).

1,4-butandiol

I LPL25 ble herding av 1,4-butandiol med IPDI forsøkt. Reaksjonen var treg sammenlignet med HTPB og IPDI (se Tabell 3.2). For de første 200 minuttene steg NCO-konsentrasjonen slik jeg tidligere hadde observert for prøver med N100. En mulig forklaring på dette er en treg reaksjon

kombinert med muligens lav blandbarhet. LPL25 viste en relativt god tilpasning til 2. ordens kinetikk, men var likevel en av de reaksjonene med lavest R^2 -verdi.

3.2.2.3 *Kopolymerisering*

Både kopolymeriseringen mellom HTPB og 1,4-butandiol og mellom HTPB og Terathane 2000 viste god tilpasning til 2. ordens reaksjonskinetikk. For HTPB/1,4-butandiol ble hastighetskonstanten så å si den samme for molforholdene 4:1 og 2:1, og begge viste litt tregere reaksjoner enn HTPB alene. Med Terathane 2000 gikk også reaksjonen saktere enn det HTPB gjorde alene med IPDI.

3.2.2.4 *Mykner*

Jeg gjennomførte en herdingsreaksjon med HTPB, N100 og DOS. Her fikk jeg først en økning i mengde NCO før den stabiliserte seg. Siden ingen nedgang i NCO-mengden ble observert, kunne ikke kinetiske beregninger gjennomføres. Jeg gjorde et kort forsøk på å undersøke blandbarheten av DOS og N100, og av DOS og HTPB. For N100 var blandingen veldig vanskelig å få til, og den skilte seg i to faser etter kort tid. For DOS og HTPB var blandbarheten bedre. Etter å ha stått tre døgn, hadde ikke blandingen skilt seg. Det ser altså ut til at blandbarheten til N100 og DOS er problemet. I og med at observasjoner gjort med N100 og HTPB tyder på at blandbarheten er litt lav for N100 og HTPB og den også er lav for N100 og DOS ser det ut til at det er det som er problemet. Til tross for dette viste det seg at prøven herdet. Det var derfor mulig å gjennomføre videre analyser på denne (se Avsnitt 3.4 om herdingskvalitet og Avsnitt 3.5 om glassovergangstemperatur).

Jeg testet også blandbarheten til IPDI og DOS. Stoffene blandet seg godt, og etter å ha stått et døgn hadde blandingen fortsatt ikke skilt seg.

3.2.2.5 *Katalysator*

Dibutyltinndilaurat (DBTDL)

Reaksjonen mellom HTPB og IPDI katalysert av DBTDL ser ut til å følge 2. ordens kinetikk. Hastighetskonstanten for prøvene med 10 ppm DBTDL og 100 ppm DBTDL ble henholdsvis $0,0064 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$ og $0,01 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$. DBTDL har vist seg å være en veldig effektiv katalysator, noe som gjør at disse resultatene ikke er slik som forventet [3]. Med 10 ppm er reaksjonshastigheten lavere enn for LPL3 ($k=0,007 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$) som besto av HTPB og IPDI uten katalysator, og LPL22 med 100 ppm DBTDL gir kun en veldig liten økning i hastigheten. Løsningen med 1 % DBTDL i HTPB hadde stått en god stund i kjøleskapet før den ble brukt i disse prøvene. Det kan være at kvaliteten ikke lenger var like god og at katalysatoren derfor ikke fungerte som den skulle. Det er likevel rimelig å tro at den hadde en viss funksjon i og med at den ga resultater på hardhetstestene (se avsnitt om herdingskvalitet). Det burde vært gjennomført forsøk med en ny DBTDL-løsning for sammenligningens skyld.

Disse to herdingsforsøkene ble gjennomført med kontinuerlig røring og prøveuttak slik som LPL18 og LPL19. Underveis observerte jeg at prøven med 100 ppm DBTDL ble raskere seig enn den med 10 ppm, noe som igjen tyder på at katalysatoren i alle fall fungerer til en viss grad. Siden denne alternative metoden ikke ga gode resultater for LPL18 og LPL19 kan det være at dette også har påvirket resultatene for de katalyserte reaksjonene. Det gjør det litt vanskelig å direkte sammenligne med den ukatalyserte reaksjonen, der samme prøve ble fulgt på FTIR under hele herdingen.

Trifenylylvismut (TFB)

Reaksjonen mellom HTPB og IPDI katalysert av TFB så ikke ut til å følge hverken 1. eller 2. ordens kinetikk. I vedlegg C er hastighetskonstanten, R^2 -verdien og tidsrommet for beste tilpasning til 1. og 2. ordens kinetikk gitt. Det er generelt slik at 2. ordens kinetikk passer bedre om vi ser på et stort område, mens 1. ordens tilpasning passer bedre tidligere i forløpet. I og med at det er hevdet at diffusjonskontrollen setter inn etter en omsetning på 50 % ble det forsøkt og kun se på området før dette, men det ga ikke bedre resultater. Eksempelvis gir LPL37 god tilpasning til både 1. og 2. ordens kinetikk i de utvalgte tidsrommene. Dette er likevel ikke nok til å kunne konkludere med en reaksjonsorden i og med at resultatet ikke gjenspeiles i de resterende prøvene med TFB. Det som likevel kan sies med sikkerhet er at TFB har en kinetisk innvirkning på reaksjonen, i og med at den ikke er av klar 2. orden.

På grunn av den dårlige tilpasningen til 1. og 2. orden forsøkte jeg å se på alternative reaksjonsmekanismer. Av dem jeg vurderte, ga 0. orden med hensyn på NCO-konsentrasjonen gode resultater. Det vil si at reaksjonshastigheten var uavhengig av konsentrasjonen. Om vi har 0. ordens kinetikk kan hastighetsuttrykket skrives som Likning 3-4:

$$r = - \frac{d[\text{NCO}]}{dt} = k[\text{NCO}]^0 = k \quad (3-4)$$

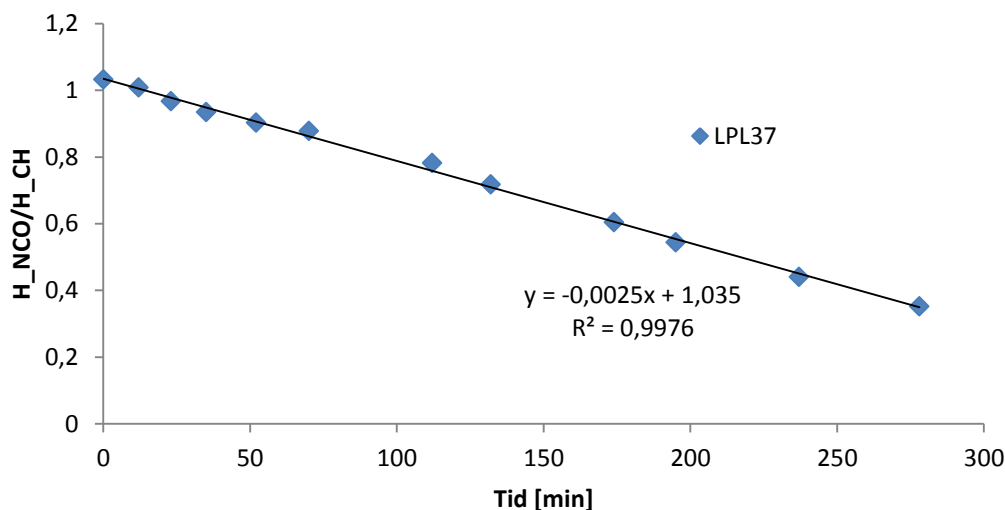
Ved integrasjon får vi:

$$[\text{NCO}] - [\text{NCO}]_0 = -kt \quad (3-5)$$

der $[\text{NCO}]$ er konsentrasjonen av $[\text{NCO}]$ ved tiden t , $[\text{NCO}]_0$ er startkonsentrasjonen, k er hastighetskonstanten og t er tiden.

Plotter vi $[\text{NCO}]$ som funksjon av tiden skal vi få en rett linje med $(-k)$ som stigningstall. Et slikt plott er vist i Figur 3.5 for LPL37. Plottet var tilsvarende for LPL34 ($R^2 = 0,9924$), LPL36 ($R^2 = 0,9949$) og LPL38 ($R^2 = 0,997$).

Tilpasningen til 0. ordens kinetikk gjelder for omsetninger opp til omtrent 70 %. Etter dette blir tilpasningen veldig dårlig. Årsaken er mest sannsynlig at diffusjonskontrollen da begynner å spille inn.



Figur 3.5 Konsentrasjonen av NCO som funksjon av herdetiden.

3.2.2.6 Aktiveringsenergi

Aktiveringsenergien ble bestemt for reaksjonen mellom HTPB og IPDI uten katalysator og med katalysatoren TFB. Hastighetskonstantene med enhet $\text{Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$ som ble funnet ved å anta 2. ordens reaksjon er brukt i beregningene av aktiveringsenergien.

Ved hjelp av Arrhenius' likning (Likning 3-6) kan aktiveringsenergien til systemet bestemmes.

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (3-6)$$

der k er hastighetskonstanten, A er en konstant, E er aktiveringsenergien, T er temperaturen (i K) og R er den universelle gasskonstanten ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) [19].

Aktiveringsenergien kan finnes ved å plote $\ln k$ mot $1/T$. Dette gir en rett linje med $(-E/R)$ som stigningstall. Aktiveringsenergien ble funnet ved et slikt plott for både den katalyserte og den ukatalyserte reaksjonen og er gitt i Tabell 3.3.

Tabell 3.3 Kinetiske parametere for herdingsreaksjonen mellom HTPB og IPDI

HTPB/IPDI	E (kJ/mol)	A ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	R ²
Uten TFB	51,5	$7,7 \cdot 10^5$	0,9848
Med TFB	51,7	$7,1 \cdot 10^6$	0,9996

Aktiveringsenergien ble omtrent den samme for den katalyserte og ukatalyserte reaksjonen. Det er ikke forventet. En av oppgavene til katalysatoren er å senke aktiveringsenergien for reaksjonen. Avviket kan skyldes ulik grad av bireaksjoner. Det ble ikke kontrollert om temperaturen var nøyaktig det samme som FTIR-instrumentet var innstilt på. Temperaturen kunne derfor vært avvikende fra temperaturene som ble brukt i beregningene. Graden av

fuktighet kunne også ha variert. Når det gjelder den pre-eksponentielle faktoren A, så var den en størrelsesorden større for TFB-prøvene enn for de tilsvarende blandinger uten katalysator.

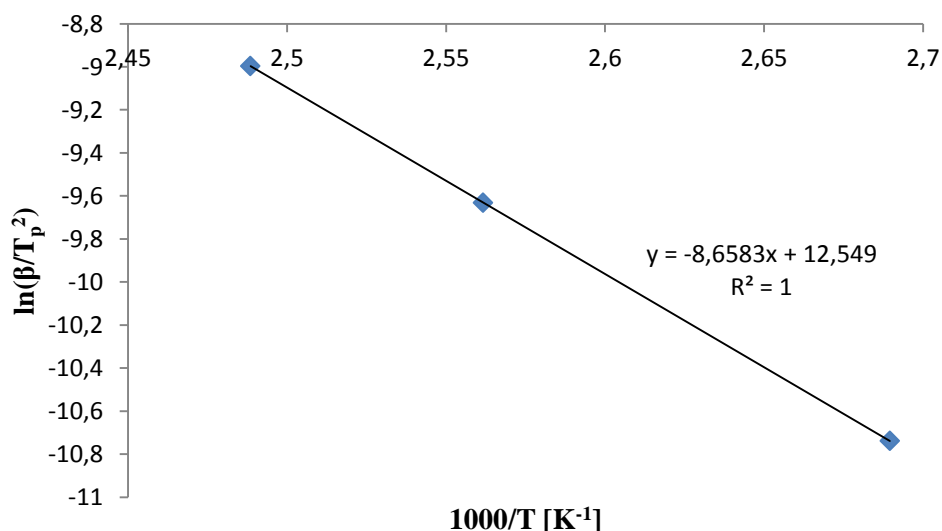
3.3 Herding på DSC

Jeg gjennomførte en herdingsreaksjon på DSC. Blandingen (LPL41) bestod av HTPB, IPDI og TFB (0,03 vekt-%), se Tabell A.7. Siden herdingsreaksjonen i HTPB-baserte polymermatriser er eksoterm, kan en ikke-isoterm DSC-metode brukes til å studere herdingskinetikken [9]. Ved å finne den eksoterme topptemperaturen for ulike oppvarmingshastigheter kan kinetiske parametere bestemmes ved bruk av Kissingers og Ozawas metode. I dette forsøket brukte jeg fire forskjellige oppvarmingshastigheter (1, 3, 10 og 20 °C/min). Temperaturen ved maksverdien for den eksoterme toppen, T_p , er gitt i Tabell 3.4 for de ulike oppvarmingshastighetene. For 1 °C/min var det vanskelig å bestemme en eksoterm topp.

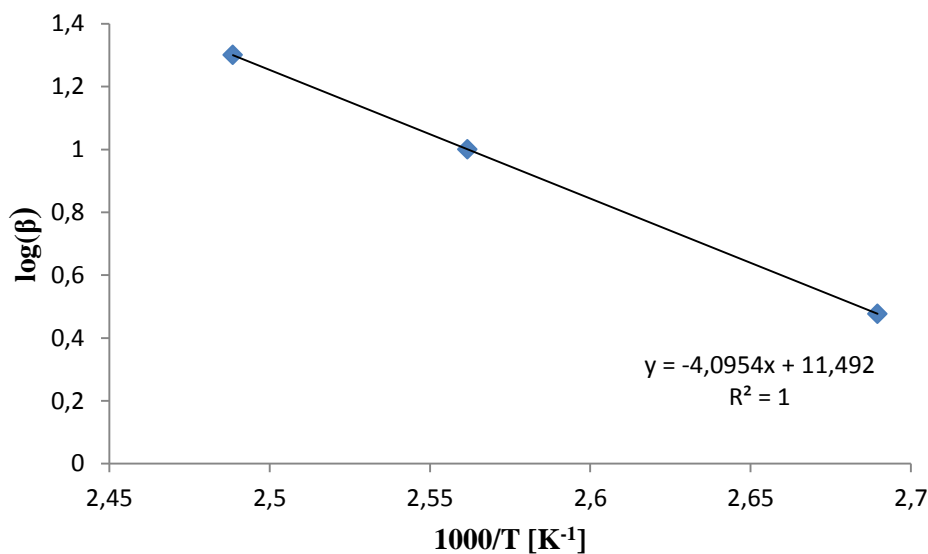
Tabell 3.4 Topptemperatur, T_p , for de ulike oppvarmingshastighetene (LPL41)

β [°C/min]	T_p [°C]
3	98,3
10	118,9
20	128,7

Figur 3.6 og Figur 3.7 viser henholdsvis Kissinger- og Ozawa-plott, som er brukt for å finne aktiveringsenergien for herdingsreaksjonen i blanding LPL41.



Figur 3.6 Plott av $\ln(\beta/T_p^2)$ mot $1000/T$ gitt i K^{-1} .



Figur 3.7 Plott $\log(\beta)$ som funksjon av $1000/T$ gitt i K^{-1}

Aktiveringsenergien funnet for herdingsreaksjonen ved bruk av både Kissingers og Ozawas metode er gitt i Tabell 3.5. Ved bruk av Kissingers plott og Likning 1-4 ble den pre-eksponentielle faktoren, A, beregnet til å være $4,07 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Tabell 3.5 Aktiveringsenergi for herdingsreaksjonen bestemt ved bruk av Kissingers og Ozawas metode i DSC-forsøk

Aktiveringsenergi, E_a [kJ/mol]	
Kissinger	Ozawa
72,0	74,6

I denne herdingsreaksjonen ble 0,03 vekt-% TFB brukt som katalysator. Lee *et al.* har tidligere vist at et system med HTPB, IPDI og 0,015 vekt-% TFB ga en aktiveringsenergi på 49 kJ/mol (Kissinger) og 55 kJ/mol (Ozawa) [10]. De finner altså en betraktelig lavere aktiveringsenergi. I tilsvarende forsøk fikk de for katalysatoren DBTDL aktiveringsenergien 30 kJ/mol (Kissinger) og 35 kJ/mol (Ozawa). For katalysatoren FeAA fikk de 64 kJ/mol (Kissinger) og 69 kJ/mol (Ozawa). Det ser altså ut til at aktiveringsenergien for vår herdingsreaksjon er veldig høy. Aktiveringsenergien som ble beregnet ut fra herdingen på FTIR var på 51,5 og 51,7 kJ/mol for henholdsvis ukatalysert (LPL3, LPL9 og LPL12) og katalysert (LPL36, LPL37 og LPL38) reaksjon. Disse aktiveringsenergiene ligner altså mer på verdiene Lee *et al.* presenterer.

I en annen artikkel angir Lee *et al.* en betraktelig høyere aktiveringsenergi for det samme systemet. Her har de bestemt aktiveringsenergiene til å være 79,5 kJ/mol (Kissinger) og 87,5 kJ/mol (Ozawa) [20]. Den eneste forskjellen er at de her har brukt et temperaturprogram fra 30 til 350 °C, mens de i den forrige har brukt -50 til 350 °C.

3.4 Herdingskvalitet

Hardheten til prøvene ble målt ved herdeslutt. Hvor lenge prøvene hadde stått til herding før Shore A ble målt varierte fra prøve til prøve. Jeg vurderte likevel for hver av prøvene om den målte verdien hadde stabilisert seg eller om den fortsatte å øke. Hadde den økt fra sist måling, fikk den stå videre til herding. Noen av prøvene var for myke til å få målt Shore A. Gjennomsnittet av fem målinger for hver av prøvene er gitt i Tabell 3.6. Målingene ble foretatt på toppen (oversiden) av prøvene, og verdien ble avlest 5 sekunder etter at Shore A-spissen ble presset ned på prøvene. Prøvene var fortsatt i plastbegeret da Shore A ble målt.

Tabell 3.6 Sammensetning, herdetemperatur og hardhet for de ulike prøvene

Prøve	Sammensetning	Temperatur [°C]	Shore A
LPL2	HTPB/N100	60	52
LPL3	HTPB/IPDI	60	28
LPL4	HTPB/DDI	60	34
LPL8	HTPB/N100	40	48
LPL9	HTPB/IPDI	40	32
LPL10	HTPB/DDI	40	21
LPL11	HTPB/N100	60	53
LPL13	HTPB/DDI	60	27
LPL15	HTPB/N100/DOS	60	7
LPL17	Terathane/N100	60	22
LPL18	HTPB/N100	60	50
LPL20	HTPB/IPDI/DBTDL (10 ppm)	60	39
LPL22	HTPB/IPDI/DBTDL (100 ppm)	60	43
LPL23	HTPB/IPDI/N100	60	49
LPL24	HTPB/1,4-butandiol/IPDI	60	33
LPL27	HTPB/1,4-butandiol/IPDI	60	37
LPL28	HTPB/IPDI/DBTDL (c/p =0.8)	60	13
LPL29	HTPB/IPDI/DBTDL (c/p =0.9)	60	30
LPL30	HTPB/IPDI/DBTDL (c/p =1.0)	60	34
LPL31	HTPB/IPDI/DBTDL (c/p =1.1)	60	31
LPL32	HTPB/IPDI/DBTDL (c/p =1.2)	60	30
LPL33	HTPB/IPDI/DBTDL (c/p =1.5)	60	25
LPL34	HTPB/IPDI/TFB (0,1 vekt-%)	60	40
LPL35	HTPB/Terathane/IPDI	60	16
LPL36	HTPB/IPDI/TFB (0,03 vekt-%)	60	40

Det er tydelig at prøvene der N100 er brukt som herder er hardere enn prøvene med IPDI og DDI. Dette er forventet, og skyldes at N100 er en trifunksjonell herder, mens IPDI og DDI er difunksjonelle. Med en trifunksjonell herder blir graden av kryssbindinger større noe som resulterer i en hardere prøve. I LPL23 ble et 1:1-forhold mellom IPDI og N100 brukt. På grunn av IPDIs kjedeforlengende egenskaper er det forventet at hardheten skulle gått ned sammenlignet med kun HTPB og N100. Dette er ikke mulig å se her. Hardheten er omtrent den samme som den som måles der kun N100 er brukt.

Ved tilsats av mykneren DOS går hardheten ned. Dette skyldes at DOS reduserer konsentrasjonen av funksjonelle grupper og dermed konsentrasjonen av harde segmenter.

Ved bruk av andre prepolymere enn HTPB går hardheten ned. HTPB har en funksjonalitet som er større enn 2 og kan dermed bidra til kryssbindinger. Terathane 2000, 1,4-butandiol og EP1900 er derimot difunksjonelle og kan ikke i seg selv gi kryssbindinger, noe som gir en lavere hardhet. Prøvene med EP1900 var for myke til å få målt Shore A.

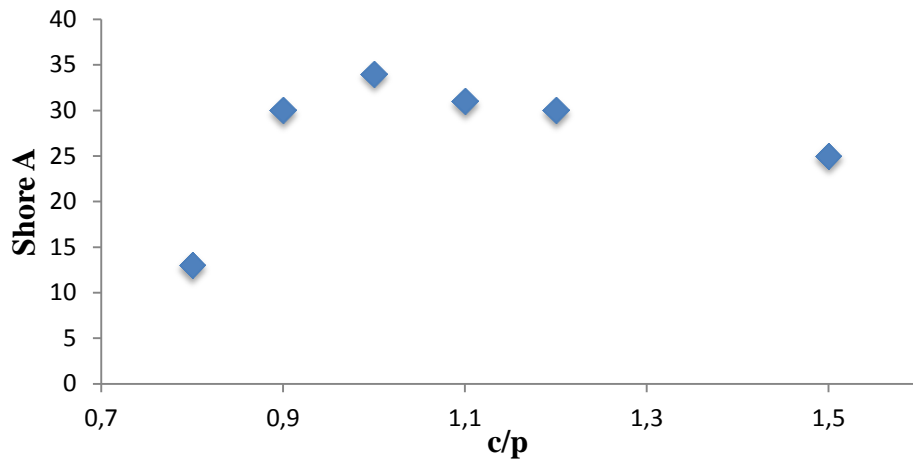
For kopolymeriseringen av HTPB og 1,4-butandiol kan vi se en liten økning i Shore A. For LPL27 er innholdet av 1,4-butandiol doblet i forhold til LPL24, og resultatet er en hardere prøve. Dette skyldes at 1,4-butandiol er en lavmolekylær diol og fungerer som en kjedeforlenger som øker mengden harde segmenter ved å øke antall uretanbindinger. Dette vil gi en økning i de intermolekylære kreftene ved at flere hydrogenbindinger dannes mellom den økte mengden uretanbindinger [21].

Kombinasjonen HTPB/Terathane og HTPB/EP1900 ga mykere polymerer enn HTPB alene. Terathane og EP1900 begge er langkjedede dioler og vil også fungere som kjedeforlengere, men de vil ikke gi en økning i antall harde segmenter slik som 1,4-butandiol. Ved at noe av HTPB, som har en funksjonalitet over 2, erstattes av dioler som Terathane og EP1900, vil graden av kryssbindinger gå ned. Hardheten blir da lavere.

Figur 3.8 viser Shore A som funksjon av c/p-forholdet. Shore A øker først med c/p før det ser ut til at en grense er nådd rundt c/p lik 1,0. En mulig forklaring er at det for c/p over 1 ikke er flere hydroksylgrupper igjen til å danne polyuretanbindinger og kryssbindinger. Ved en for høy c/p-verdi vil da overskudd av isocyanat heller ha en fortynnende effekt som reduserer hardheten av prøven. Dette er også observert tidligere [14,22]. Haska *et al.* kom fram til at en maksimalverdi for hardheten for c/p var på omtrent 1,1.

Tilsetning av katalysator, både DBTDL og TFB, gir en økning i hardhet. Grunnen til at hardheten øker kan være at katalysatoren styrer reaksjonen i riktig retning og hindrer bireaksjoner. En mulighet er også at katalysatoren favoriserer dannelsen av kryssbindinger [14]. En katalysator øker reaksjonshastigheten noe som kan gjøre problemet med diffusjonskontroll mindre.

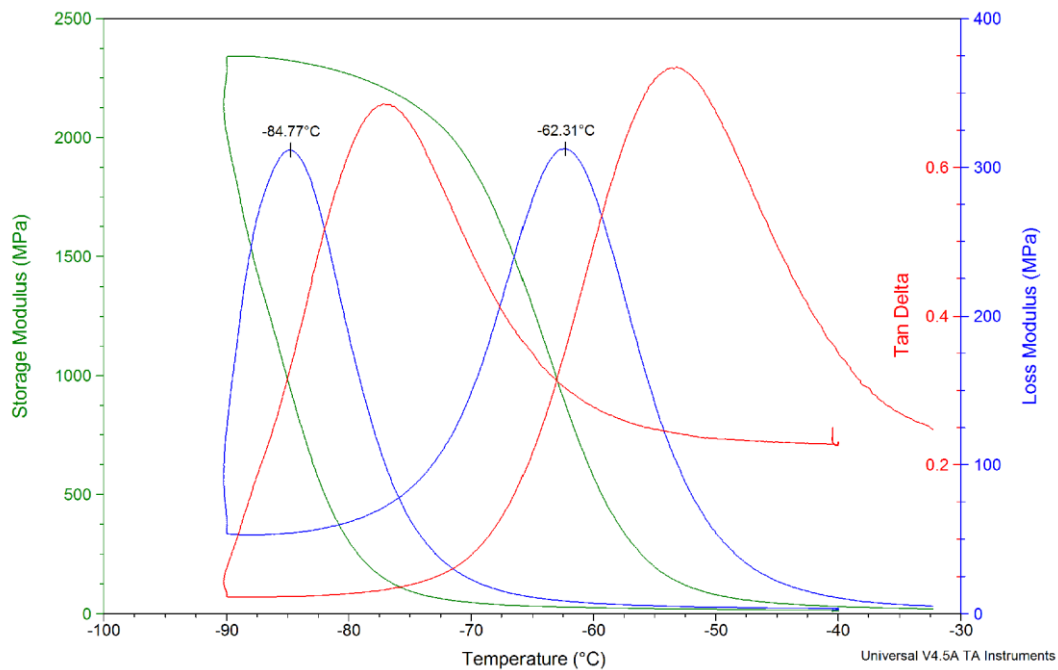
Bilder av de fleste ferdigherdede prøvene er gitt i Vedlegg D.



Figur 3.8 Shore A-verdier som funksjon av c/p for HTPB/IPDI/DBTDL-prøver

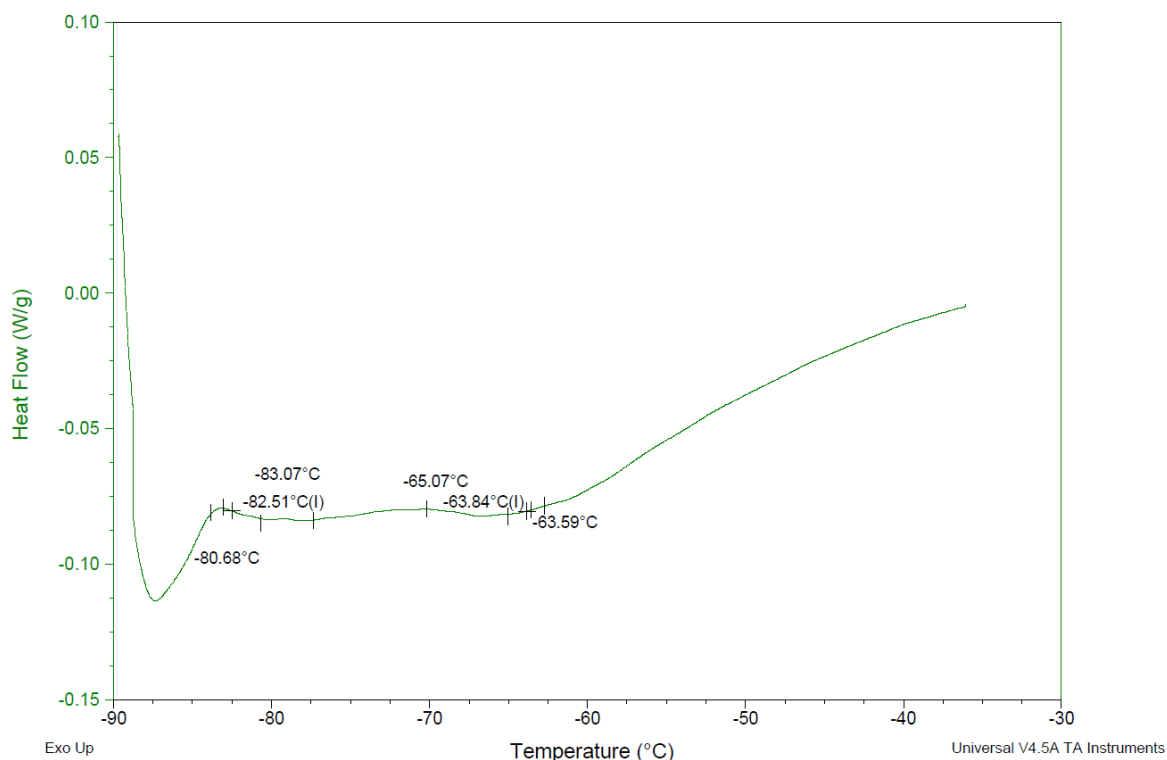
3.5 Glassovergangstemperatur

På grunn av temperaturforsinkelser i prøven ble T_g målt både ved oppvarming og nedkjøling i DMA-målingene, noe som ga to ulike maksverdier for tapsmodulen (G''). Gjennomsnittet for disse maksverdiene er brukt som mål på T_g . Tidligere studier ved FFI har vist at det å benytte gjennomsnittsverdien ga gode resultater [23]. Som et eksempel er DMA-kurven for LPL3 vist i Figur 3.9 med de to maksverdiene for G'' .



Figur 3.9 DMA-kurver for LPL3

For LPL11 viste DSC-kurven to endoterme topper (se Figur 3.10). Det endoterme signalet i DSC-kurven kan skyldes en annen endoterm prosess og ble derfor sammenlignet med T_g målt ved DMA. Ingen av dem lignet DMA-verdien. Det er av den grunn vanskelig å si hvilken topp som representerer T_g , og begge verdiene er derfor oppgitt. Den endoterme endringen var ganske liten for mange av prøvene, noe som gjorde det vanskelig å bestemme T_g nøyaktig (se Figur 3.10). I og med at T_g kun ble bestemt ved oppvarming for DSC, vurderes DMA-resultatene til å være mer nøyaktige. Den videre diskusjonen er derfor i stor grad basert på resultatene fra DMA-målingene.



Figur 3.10 DSC-kurve for LPL11

viser T_g målt ved nedkjøling og oppvarming med DMA, gjennomsnittsverdien av disse og T_g bestemt med DSC. I Vedlegg E er T_g -verdiene for de resterende prøvene som ble målt med DSC gitt.

I bindemiddel er det ønskelig at polymeren er elastisk i hele anvendelsesområdet, og det er derfor ønskelig med lav T_g . Valg av prepolymer har mye større påvirkning på T_g enn det valg av herder har. Likevel er det en liten forskjell på T_g målt for HTPB med henholdsvis IPDI, DDI og N100 (se). HTPB-baserte polymerer har lavere T_g enn 1,4-butandiol og Terathane 2000. For systemene med kopolymerer ligger T_g veldig nært den som måles for de HTPB-baserte polymerene, spesielt for HTPB/1,4-butandiol. For HTPB/Terathane er T_g litt lavere. Dette

samsvarer med Shore A som ga en lavere hardhet for kopolymeriseringen mellom HTPB og Terathane 2000 sammenlignet med HTPB alene.

T_g for prøve LPL23 (med både IPDI og N100) har T_g på -75 °C. Verdien ligger altså mellom verdiene for ren IPDI ($-73,5$ °C) og ren N100 ($-75,5$ °C), men nærmere N100.

Tilsetning av mykner (LPL15) gir lavere T_g , noe som stemmer overens med resultatene fra Shore A som viste lavere hardhet ved tilsetning av mykner. For mykneren viste DMA-målingene kun én verdi i motsetning til alle de andre forsøkene som viste to forskjellige verdier for nedkjøling og oppvarming.

Tabell 3.7 T_g målt ved nedkjøling og oppvarming med DMA, gjennomsnittsverdien av disse og T_g bestemt med DSC.

Prøve	Sammensetning	T_g (DMA) [°C]			T_g (DSC) [°C]
		nedkjøling	oppvarming	gjennomsnitt	
LPL3	HTPB/IPDI	-84,7	-62,3	-73,5	-75,8
LPL4	HTPB/DDI	-85,2	-55,3	-70,3	-69,5
LPL11	HTPB/N100	-86,5	-64,5	-75,5	-82,5?
LPL15	HTPB/N100/DOS	-89,5	-89,5	-89,5	-85,2
LPL17	Terathane/N100	-80,3	-44,4	-62,4	-77,6
LPL19	EP1900/N100	-78,9	-54,0	-66,5	-70,8
LPL23	HTPB/IPDI/N100	-86,9	-63,1	-75,0	-82,5
LPL24	HTPB/1,4-butandiol/IPDI	-85,2	-62,2	-73,5	
LPL27	HTPB/1,4-butandiol/IPDI	-85,7	-61,6	-73,7	-82,2
LPL28	HTPB/IPDI c/p=0,8	-86,8	-62,7	-74,8	-81,7
LPL33	HTPB/IPDI c/p=1,5	-85,6	-61	-73,3	-79,5
LPL34	HTPB/IPDI/TFB	-84,5	-61,9	-73,2	-79,9
LPL35	HTPB/Terathane/IPDI	-87,4	-60,8	-74,1	-81,0

Økning av c/p over 1,0 ser ikke ut til å påvirke T_g . Dette stemmer bra overens med resultater fra Sekkar *et al.* som viste at en økning i c/p ikke har noen effekt for HTPB-baserte polymerer [24]. En lav c/p-verdi ser ut til å ha marginal innvirkning på T_g . LPL28 med c/p lik 0,8 har T_g på $-74,8$ °C mens c/p lik 1,0 gir $-73,5$ °C. Målinger av Shore A ga et tilsvarende resultat, med lavere hardhet for lav c/p-verdi.

Ut fra DMA-målingen av LPL34 ser ikke tilsetning av katalysator ut til å påvirke T_g . Fra de DSC-målingene som er blitt gjort for flere prøver med katalysatortilsats, er det vanskelig å trekke noen slutninger på grunn av usikkerheten i resultatene.

3.6 Analyser med TGA

TGA-kurvene for prøvene LPL4, LPL8 og LPL11 er gitt i Vedlegg F. I Tabell 3.8 er massetap for hvert av trinnene og det totale massetapet i vektprosent gitt for prøvene. Temperaturområdet massetapet skjer i, er også gitt.

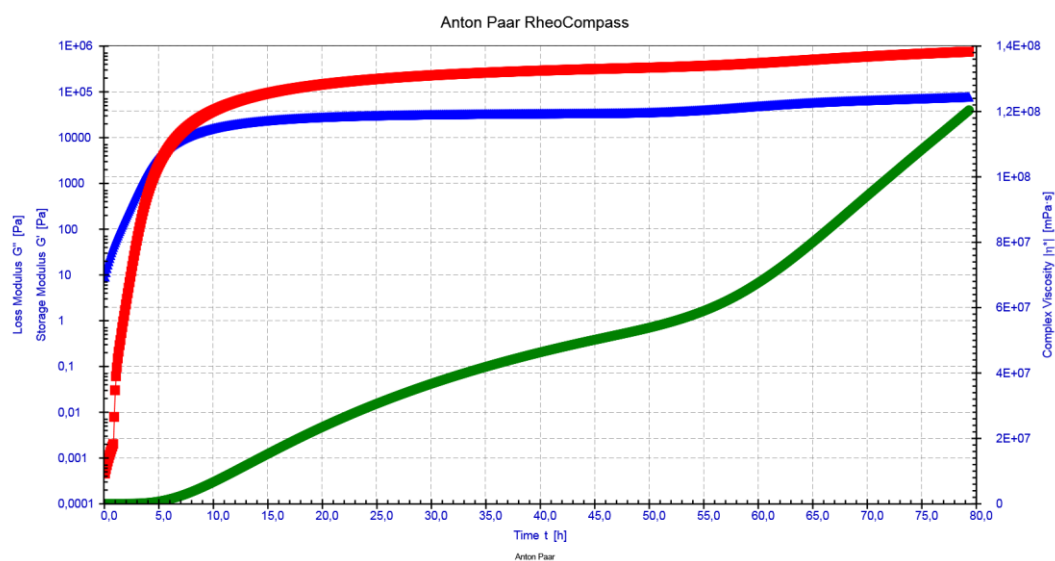
Massetapet ser ut til å skje over to trinn for hver av prøvene, hvor det største massetapet skjer i trinn 2. LPL8 og LPL11 består begge av HTPB og N100, mens LPL4 består av HTPB og DDI. Temperaturområdet for massetapet er veldig likt for LPL8 og LPL11 og kurvene overlapper i stor grad. TGA ble ikke gjennomført for de andre prøvene, men disse verdiene er en god indikasjon på hva vi kan forvente for de resterende prøvene bestående av samme herder og prepolymer. Massetapene kommer i hovedsak fra reduktiv dekomponering, med en karbonrest som blir igjen.

Tabell 3.8 *Massetap for trinn 1, trinn 2 og det totale massetapet for prøvene LPL4, LPL8 og LPL11. Temperaturområdet for massetap 1 og massetap 2 er gitt hver for seg.*

Prøve	Massetap trinn 1 [vekt-%]	Massetap trinn 2 [vekt-%]	Totalt massetap [vekt-%]	Temperaturområde [°C]
LPL4	20,5	76,9	97,4	300-410, 410-480
LPL8	21,4	75,9	97,3	250-405, 405-490
LPL11	24,5	72,2	96,7	250-415, 415-490

3.7 Reologi

En av prøvene, LPL29, ble herdet på reometer. Reometerkurvene er gitt i Figur 3.11.



Figur 3.11 *Reometerkurver for LPL29. Rød kurve: lagringsmodul (G'). Blå kurve: tapsmodul (G''). Grønn kurve: kompleks viskositet (η^*).*

Reometeranalyser gir et bilde på nettverksbyggingen i prøven. Tidspunktet der $\tan\delta$ er lik 1 kalles ofte «pot life». Ved dette tidspunktet krysser kurven for lagringsmodulen G' og tapsmodulen G'' hverandre. «Pot life» er et mål på hvor rask kryssbindingene i systemet dannes. Etter dette er ofte nettverksbyggingen blitt så stor at videre miksing av prøven vil være vanskelig. På det tidspunktet der kurvene G' og G'' flater ut er herdingen ferdig.

Figuren viser at $\tan\delta$ er lik 1 omtrent etter seks timers herding. Det ble bare gjennomført én herdingsreaksjon på reometeret. Siden denne prøven besto av HTPB og IPDI vil for eksempel en prøve med N100 antageligvis nå $\tan\delta$ lik 1 på et tidligere tidspunkt i og med at nettverksbyggingen er større for en trifunksjonell herder.

4 Konklusjon

De ukatalyserte reaksjonene jeg har studert ser ut til å følge 2. ordens reaksjonskinetikk. Reaksjonen mellom HTPB og IPDI katalysert av DBTDL gir også en god tilpasning til 2. ordens kinetikk, men det er da snakk om en pseudo 2. ordens. Den samme reaksjonen katalysert av TFB ga ingen god tilpasning til hverken 1. eller 2. orden. Andre reaksjonsmekanismer ble derfor vurdert, og det viste seg at opp til omtrent 70 % omsetning er tilpasningen til 0. ordens reaksjon god.

Aktiveringsenergien for reaksjonen mellom HTPB og IPDI ble beregnet både for den ukatalyserte og den katalyserte reaksjonen med antagelse om 2. ordens kinetikk. Aktiveringsenergiene ble 51,5 kJ/mol (ukatalysert) og 51,7 kJ/mol (katalysert). Den samme katalyserte reaksjonen ble herdet på DSC med ulike oppvarmingshastigheter. Aktiveringsenergien ble da beregnet ved hjelp av Kissingers og Ozawas metoder til å være henholdsvis 72,0 kJ/mol og 74,6 kJ/mol.

Prøvene med DDI herdet raskere enn IPDI trolig på grunn av fleksibiliteten til de lange hydrokarbonkjedene i DDI. For N100 er mest sannsynlig sterisk hindring forklaringen på at herdingen går saktere enn for IPDI. Kopolymeriseringen av HTPB/Terathane 2000 og HTPB/1,4-butandiol går saktere enn HTPB alene.

N100 gir hardere prøver enn IPDI på grunn av økt kryssbindingsdannelse. Kopolymeriseringen av HTPB og 1,4-butandiol ga en økning i Shore A-hardhet i forhold til HTPB brukt alene, men påvirket nesten ikke T_g . Kopolymeriseringene HTPB/Terathane 2000 og HTPB/EP1900 ga lavere hardhet enn HTPB alene. For HTPB/Terathane 2000 samsvarer dette med lavere T_g .

Økt c/p-verdi ga en økning for Shore A, men den nådde en grense rundt c/p lik 1,0 og avtok igjen etter dette. Økning av c/p over 1,0 har ikke påvirkning på T_g , men for lav c/p ser ut til å gi lavere T_g .

Herdingsreaksjonen med HTPB, N100 og mykneren DOS viste lav blandbarhet for N100 og DOS. Likevel resulterte det i en ferdigherdet prøve. Denne prøven viste en lavere hardhet og T_g enn prøvene uten mykner, noe som skyldes en lavere konsentrasjon av de funksjonelle gruppene.

TGA-analysene viste at massetapet for LPL4, LPL8 og LPL11 skjer over to trinn, med størst massetap i trinn to.

Herdings av LPL29 ble fulgt på reometer, og $\tan\delta$ nådde verdien 1 etter omtrent seks timers herding. Etter dette var videre miksing av prøven vanskelig på grunn av for stor nettverksdannelse.

Forkortelser

c/p	Curative to polymer ratio
DBTDL	Dibutyltinn-dilaurat
DDI	Dimer-diisocyanat
DSC	Differensiell skanning-kalorimetri
DMA	Dynamisk mekanisk analyse
DOS	Dioktyl-sebasat
FTIR	Fouriertransform infrarød
HTPB	Hydroksylterminert polybutadien
IPDI	Isoferon-diisocyanat
N100	Desmodur N100
TFB	Trifenylvismut
T _g	Glassovergangstemperatur
TGA	Termogravimetrisk analyse

Vedlegg

A Sammensetning av polymermatrisene

I de kommende tabellene er sammensetningen av polymermatrisene oppgitt i vektprosent. Forholdet mellom NCO-innhold og OH-innhold på molbasis (c/p) er vist, og temperaturen prøvene herdet ved er oppgitt. For de dagene lufttemperatur og luftfuktighet ble målt, er disse verdiene gitt for den dagen prøvene ble satt til herding. Prøvene sto gjerne over flere dager, slik at verdiene varierte gjennom herdingsforløpet. Der to verdier for temperatur og fuktighet er gitt, er den første verdien målt ved IR-instrumentet og den andre verdien målt i varmeskapet. Oversikt over prøvesammensetninger for prøver med HTPB og enten IPDI, DDI eller N100 er gitt i Tabell A.1 og Tabell A.2 og

Tabell A.1 Oversikt over sammensetning, c/p, herdetemperatur, lufttemperatur og luftfuktighet for prøver med HTPB og en av herderne

Prøve	LPL2	LPL3	LPL4	LPL8	LPL9	LPL10
IPDI (vekt-%)	-	9,0	-	-	9,1	-
DDI (vekt-%)	-	-	20,8	-	-	20,7
N100 (vekt-%)	15,4	-	-	15,6	-	-
HTPB (vekt-%)	84,6	91,0	79,2	84,4	90,9	79,3
Totalvekt av prøve (g)	23,61	22,02	25,29	23,69	22,02	25,32
c/p	1,08	1,01	0,99	1,09	1,02	0,99
Herdetemp. (°C)	60	60	60	40	40	40
Lufttemp. (°C)	22	22	22	-	-	-
Luftfuktighet (%)	50	43	43	-	-	-
Luftfuktighet (g/m ³)	9,7	8,4	8,4	-	-	-

Tabell A.2 Oversikt over sammensetning, c/p, herdetemperatur, lufttemperatur og luftfuktighet for prøver med HTPB og en av herderne

Prøve	LPL11	LPL12	LPL13	LPL18
IPDI (vekt-%)	-	9,1	-	-
DDI (vekt-%)	-	-	20,8	-
N100 (vekt-%)	15,7	-	-	14,5
HTPB (vekt-%)	84,3	90,9	79,2	85,5
Totalvekt av prøve (g)	23,78	22,09	25,33	23,41
c/p	1,11	1,02	1,0	1,01
Herdetemp. (°C)	60	25	25	60
Lufttemp. (°C)	22	22	22	21/21
Luftfuktighet (%)	56	56	35	43/39
Luftfuktighet (g/m ³)	10,9	10,9	6,8	7,9/7,1

Prøvesammensetning for prøvene der EP1900 ble brukt som prepolymer, er gitt i Tabell A.3.

Tabell A.3 Oversikt over sammensetning, c/p, herdetemperatur, lufttemperatur og luftfuktighet for prøver med EP1900

Prøve	LPL14	LPL16	LPL19
IPDI (vekt-%)	-	5,5	-
N100 (vekt-%)	9,0	-	9,4
EP1900 (vekt-%)	91,0	94,5	90,6
Totalvekt av prøve (g)	22,03	21,18	22,12
c/p	1,0	1,0	0,96
Herdetemperatur (°C)	60	60	60
Lufttemperatur (°C)	22	21	21/21
Luftfuktighet (%)	35	41	43/39
Luftfuktighet (g/m ³)	6,8	7,7	7,9/7,1

Prøvesammensetning for prøvene der Terathane 2000 ble brukt, er gitt i Tabell A.4.

Tabell A.4 Oversikt over sammensetning, c/p, herdetemperatur, lufttemperatur og luftfuktighet for prøver med Terathane 2000

Prøve	LPL17	LPL26	LPL35
IPDI (vekt-%)	-	9,5	9,7
N100 (vekt-%)	16,0	-	-
Terathane 2000 (vekt-%)	84,0	42,4	27,5
HTPB (vekt-%)		48,1	62,8
Totalvekt av prøve (g)	23,85	20,82	23,91
c/p	1,0	1,02	1,05
Herdetemperatur (°C)	60	60	60
Lufttemperatur (°C)	22/22	21/21	-
Luftfuktighet (%)	56/21	39/29	-
Luftfuktighet (g/m ³)	10,9/4,1	7,1/5,3	-

Prøvesammensetning for prøvene der 1,4-butandiol ble brukt, er gitt i Tabell A.5.

Tabell A.5 Oversikt over sammensetning, c/p, herdetemperatur, lufttemperatur og luftfuktighet for prøver med 1,4-butandiol

Prøve	LPL24	LPL25	LPL27
IPDI (vekt-%)	10,8	70,9	12,6
1,4-Butandiol (vekt-%)	1,0	29,1	1,8
HTPB (vekt-%)	88,2	-	85,6
Totalvekt av prøve (g)	22,67	27,53	23,38
c/p	1,0	0,99	1,0
Herdetemperatur (°C)	60	60	60
Lufttemperatur (°C)	21/21	22/22	22/21
Luftfuktighet (%)	27/27	29/28	38/25
Luftfuktighet (g/m ³)	4,9/4,9	5,6/5,4	7,4/4,6

Oversikt over prøvesammensetninger der DBTDL-katalysator ble tilsatt, er gitt i Tabell A.6. Løsningen med 1 % DBTDL besto av DBTDL fortynnet i HTPB. DBTDL-løsningen var laget på forhånd og oppbevart i kjøleskap.

Tabell A.6 Oversikt over sammensetning, c/p, herdetemperatur, lufttemperatur og luftfuktighet for prøver med DBTDL

Prøve	LPL5	LPL6	LPL7	LPL20	LPL22
IPDI (vekt-%)	9,1	9,1	8,9	9,1	9,4
1 % DBTDL (vekt-%)	0,1	0,5	1,0	0,1	1,0
HTPB (vekt-%)	90,8	90,4	90,1	90,8	89,6
Totalvekt av prøve (g)	21,95	22,00	21,97	22,00	22,19
c/p	1,02	1,02	1,01	1,02	1,06
Herdetemp. (°C)	25	25	25	60	60
Lufttemp. (°C)	-	-	-	21/21	21/21
Luftfuktighet	-	-	-	43/39	43/39
Luftfuktighet (g/m ³)	-	-	-	7,9/7,1	7,9/7,1

Oversikt over prøvesammensetning for prøvene der TPB-katalysator ble tilsatt, er gitt i Tabell A.7.

Tabell A.7 Oversikt over sammensetning, c/p, herdetemperatur, lufttemperatur og luftfuktighet for prøver med TFB

Prøve	LPL34	LPL36	LPL37	LPL38	LPL41
IPDI (vekt-%)	8,9	9,03	8,96	8,94	9,0
TFB (vekt-%)	0,1	0,03	0,03	0,03	0,03
HTPB (vekt-%)	91,0	90,94	91,01	91,03	90,97
Totalvekt av prøve (g)	22,16	22,12	22,01	22,00	22,18
c/p	1,0	1,02	1,01	1,01	1,01
Herdetemp. (°C)	60	60	40	25	^a
Lufttemp. (°C)	-	22/22	22/22	23/23	-
Luftfuktighet (%)	-	28/28	31/30	41/35	-
Luftfuktighet (g/m ³)	-	5,4/5,4	6,0/5,8	8,4/7,2	-

^a DSC-herding

Prøvesammensetning for prøvene med HTPB og IPDI der c/p-forholdet ble variert, er gitt i Tabell A.8. Løsningen med 1 % DBTDL besto av DBTDL fortynnet i HTPB og var laget på forhånd og oppbevart i kjøleskap.

Tabell A.8 Oversikt over sammensetning, c/p og herdetemperatur for prøver der c/p ble variert

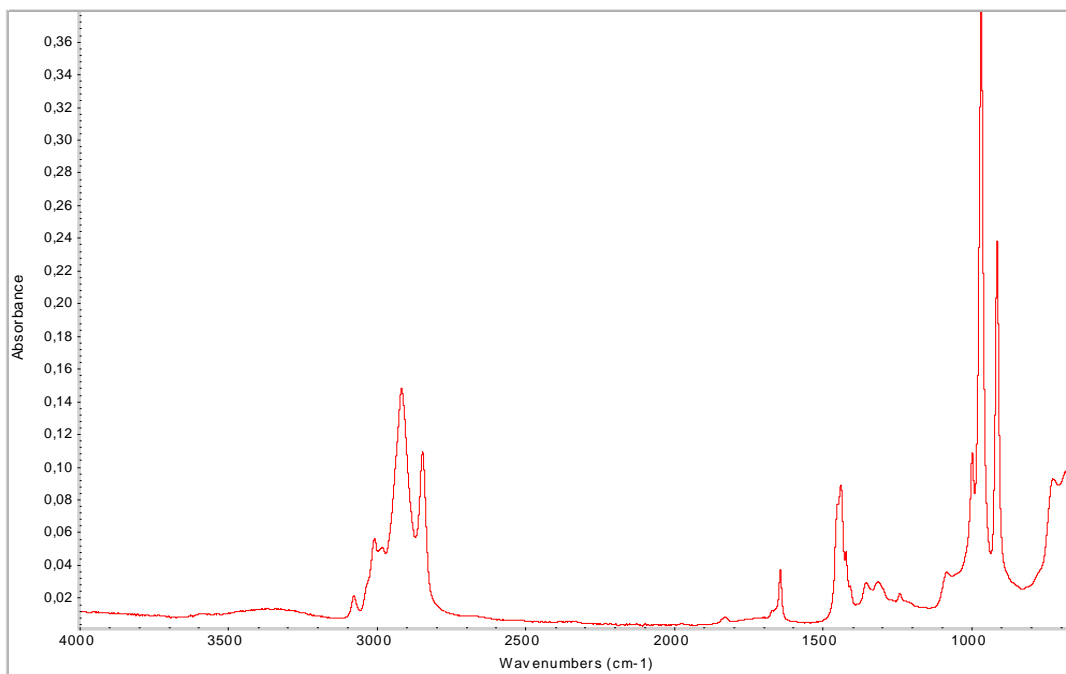
Prøve	LPL28	LPL29	LPL30	LPL31	LPL32	LPL33
IPDI (vekt-%)	7,2	8,1	8,9	9,8	10,5	12,7
1 % DBTDL (vekt-%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
HTPB (vekt-%)	91,8	90,9	90,1	89,2	88,5	86,3
Totalvekt av prøve (g)	21,55	21,75	21,95	22,17	22,34	23,05
c/p	0,79	0,90	1,0	1,1	1,2	1,5
Herdetemp. (°C)	60	60	60	60	60	60

Prøvesammensetning for LPL15 som var tilsatt mykneren DOS, er gitt i Tabell A.9.

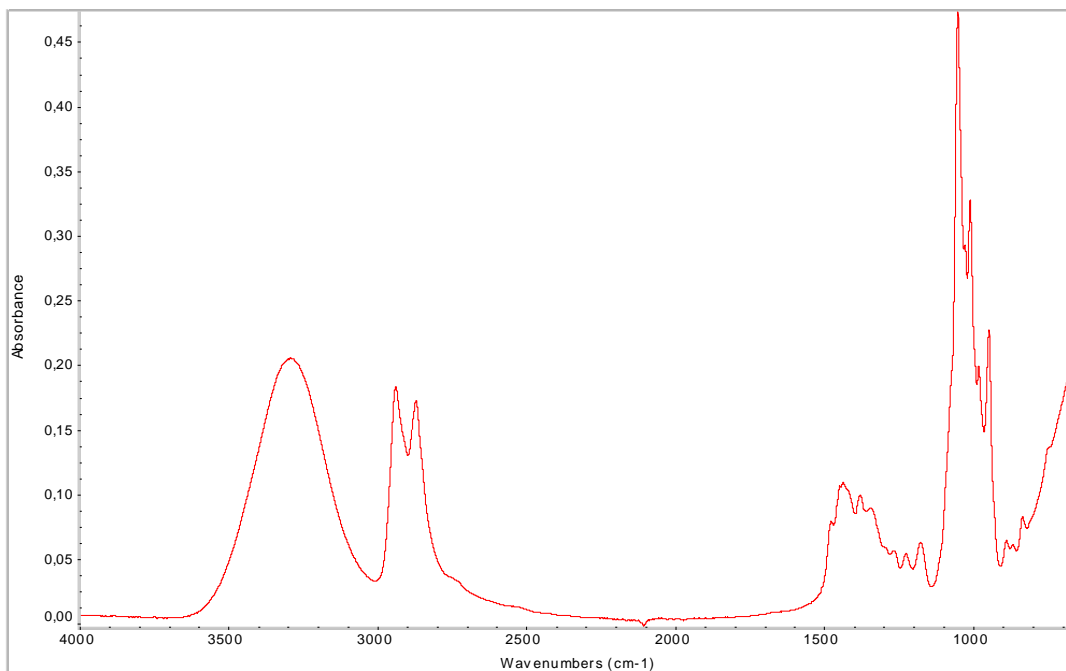
Tabell A.9 Oversikt over sammensetning, c/p, herdetemperatur, lufttemperatur og luftfuktighet for prøve LPL15 med DOS

Prøve	LPL15
N100 (vekt-%)	7,3
DOS (vekt-%)	49,9
HTPB (vekt-%)	42,8
Totalvekt av prøve (g)	23,44
c/p	1,02
Herdetemp. (°C)	60
Lufttemp. (°C)	22
Luftfuktighet (%)	34

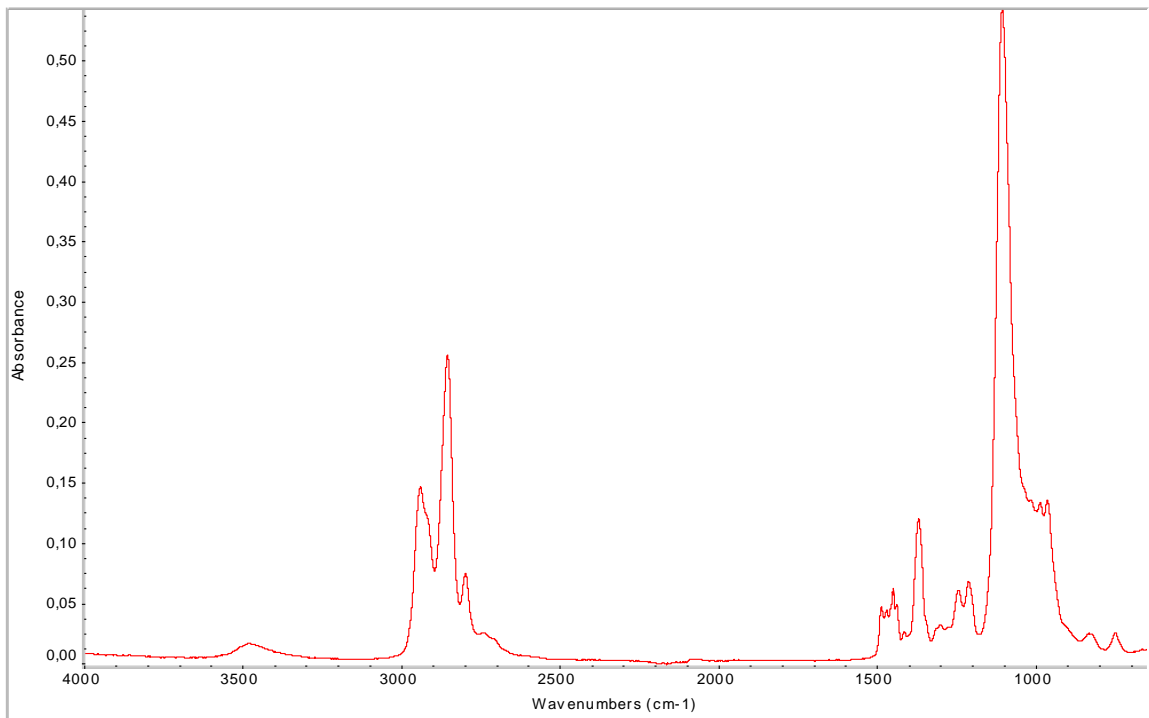
B FTIR-spektre av herdere og prepolymerer



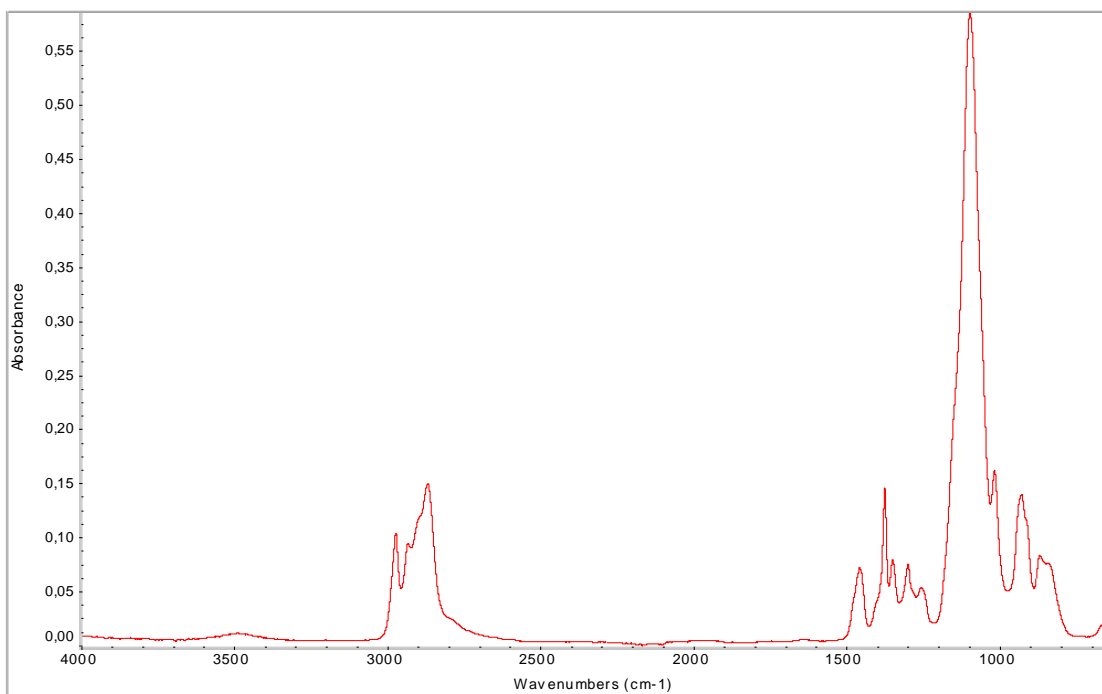
Figur B.1 FTIR-spekter av HTPB



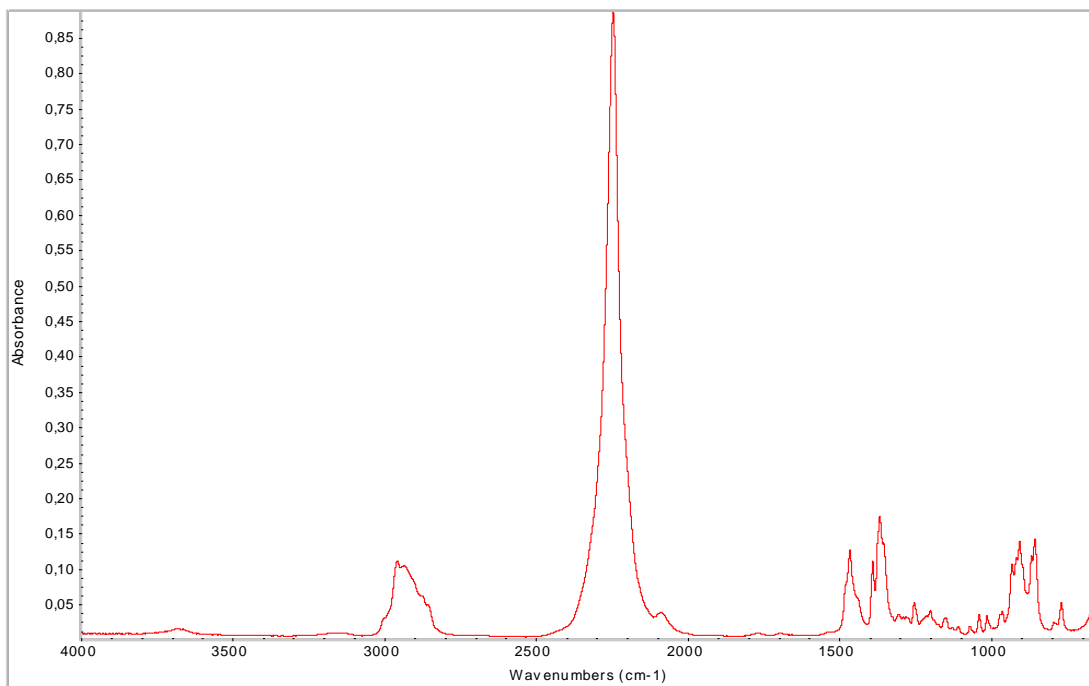
Figur B.2 FTIR-spekter av 1,4-butandiol



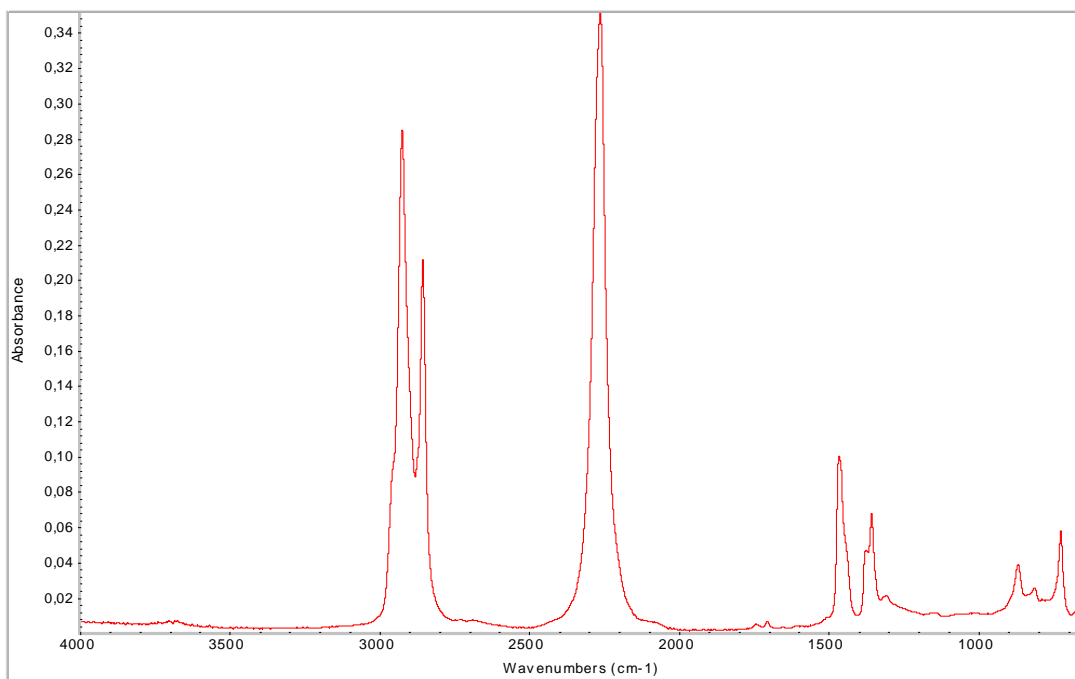
Figur B.3. FTIR-spekter av Terathane 2000



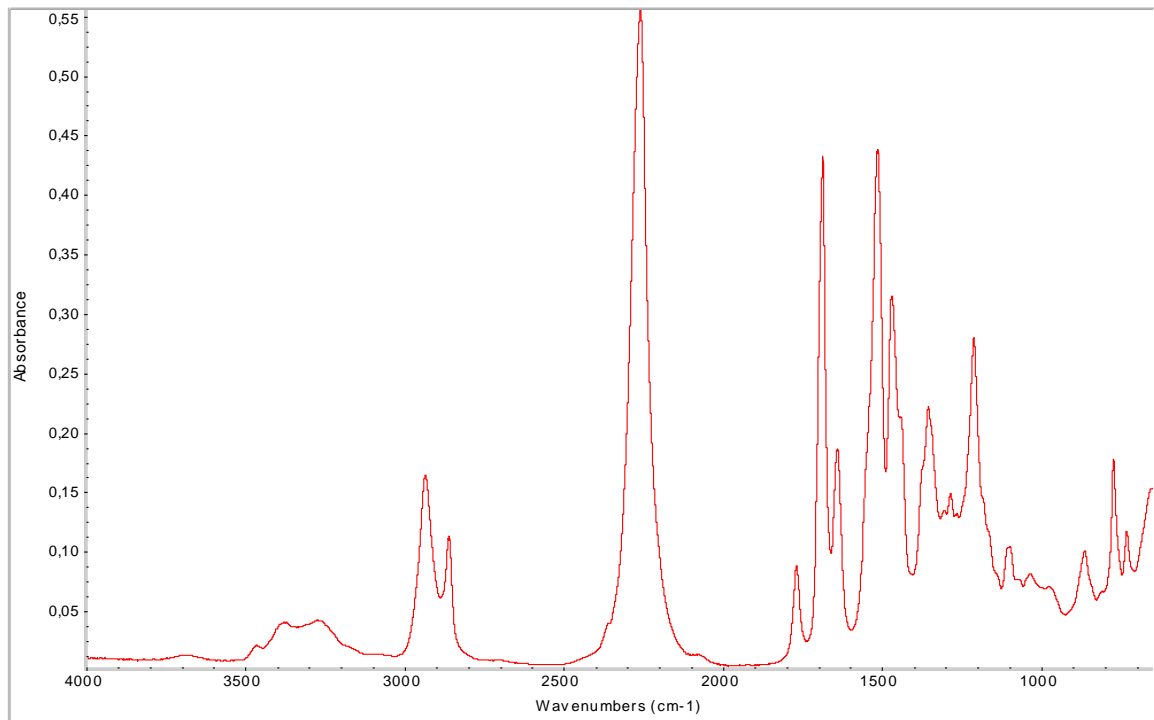
Figur B.4 FTIR-spekter av EP1900



Figur B.5 FTIR-spekter av IPDI



Figur B.6 FTIR-spekter av DDI



Figur B.7 FTIR-spekter av N100

C Hastighetskonstanter

Tabell C.1 gir en oversikt over hastighetskonstantene som ble beregnet ved antagelse om 1. og 2. ordens kinetikk. Tidsrommet som gir disse konstantene er gitt i tabellen, og er valgt ut fra å være et område som gir god tilpasning til disse reaksjonsordenene. For LPL34, LPL36, LPL37 og LPL38 er det oppgitt to tidsrom. Det første er tidsrommet som ga den beste tilpasningen til 1. ordens kinetikk, og det andre er tidsrommet som ga best tilpasning til 2. ordens kinetikk.

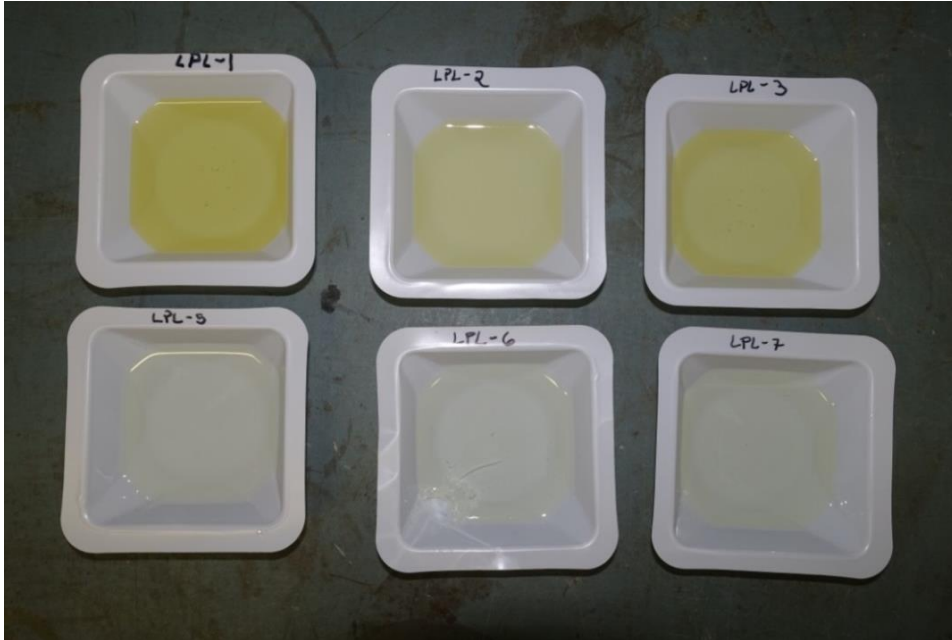
Tabell C.1 Hastighetskonstanter for 1. og 2. ordens kinetikk. Tidsrommet er valgt ut til å gi en god tilpasning til de to reaksjonsordenene.

Prøve	Polymermatrise	Temp. (°C)	k_1 (min ⁻¹)	R ² (1.orden)	k_2 (min ⁻¹) ^a	R ² (2. orden)	Tidsrom (min) ^b
LPL-3	HTPB + IPDI	60	0,0024	0,9789	0,0054	0,9995	23-547
LPL9	HTPB + IPDI	40	0,0008	0,9749	0,0012	0,9973	62-1272
LPL11	HTPB + N100	60	0,0011	0,9844	0,0029	0,9927	124-1231
LPL12	HTPB + IPDI	25	0,0003	0,9783	0,0005	0,999	58-3170
LPL13	HTPB + DDI	60	0,003	0,9896	0,01	0,996	25-915
LPL16	EP1900 + IPDI	60	0,003	0,9746	0,0075	0,9874	7-369
LPL17	Terathane 2000 + N100	60	0,0008	0,9962	0,0013	0,9922	299-1278
LPL20	HTPB + IPDI + DBTDL 10 ppm	60	0,003	0,9602	0,0047	0,9925	0-290
LPL22	HTPB + IPDI + DBTDL 100 ppm	60	0,003	0,9616	0,0071	0,9859	33-223
LPL23	HTPB + IPDI + N100	60	0,0012	0,9602	0,0028	0,997	41-1034
LPL24	HTPB + 1,4-butan- diol (4:1) + IPDI	60	0,0014	0,9296	0,0028	0,9957	0-1156
LPL25	1,4-butandiol + IPDI	60	0,0018	0,9296	0,0007	0,9881	195-487
LPL26	HTPB + Terathane 2000 (1:1) + IPDI	60	0,0009	0,9869	0,0013	0,9978	0-1034
LPL27	HTPB + 1,4-butan- diol (2:1) + IPDI	60	0,0013	0,9496	0,0025	0,9925	70-852
LPL34	HTPB + IPDI + TFB 0,1 %	60	0,028	0,9924	0,1839	0,975	17-70 17-236
LPL36	HTPB + IPDI + TFB 0,03 %	60	0,019	0,9821	0,04	0,991	11-64 0-361
LPL37	HTPB + IPDI + TFB 0,03 %	40	0,0043	0,9912	0,0124	0,9916	35-445 35-1277
LPL38	HTPB + IPDI + TFB 0,03 %	25	0,0011	0,9820	0,0043	0,9906	0-465 236-1581

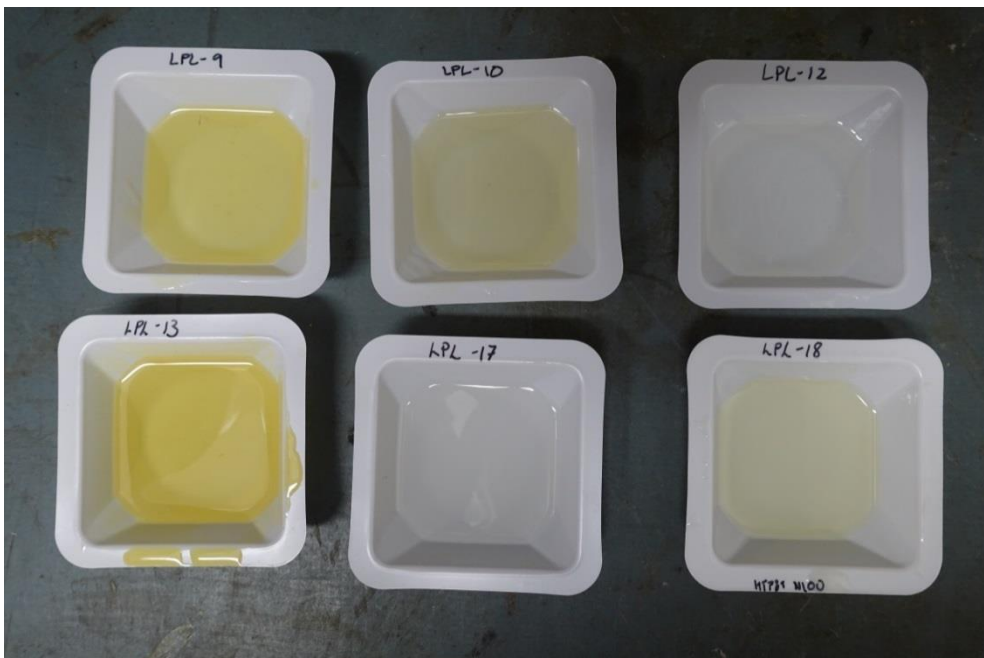
^aHar forutsatt at parameterne l og ϵ i Likning 1-2 er konstante størrelser for hvert forsøk.

^bMinutter etter herdestart

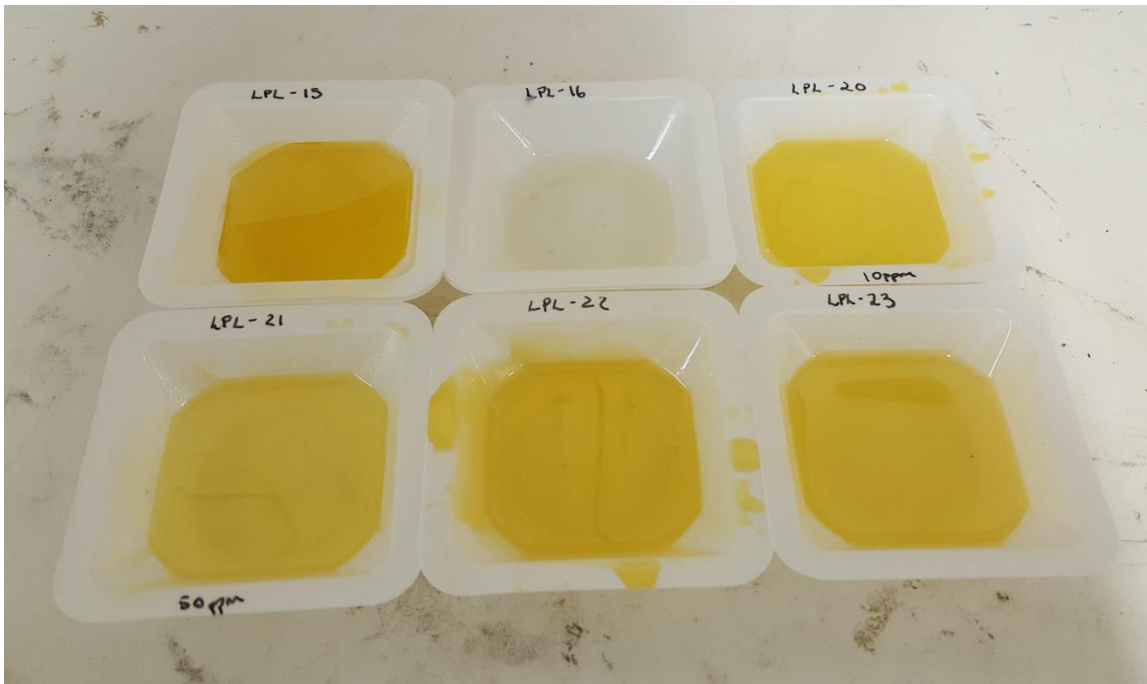
D Bilder av ferdigherdede prøver



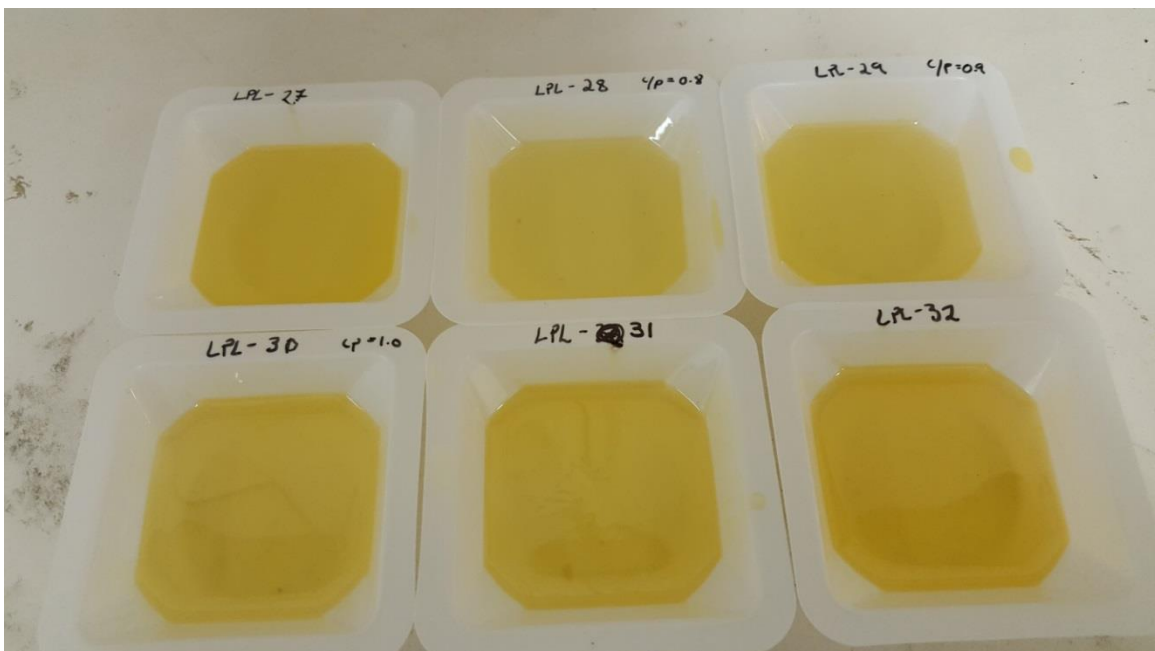
Figur D.1 Ferdigherdede prøver. Øverst fra venstre: LPL1, LPL2 og LPL3. Nederst fra venstre: LPL5, LPL6 og LPL7.



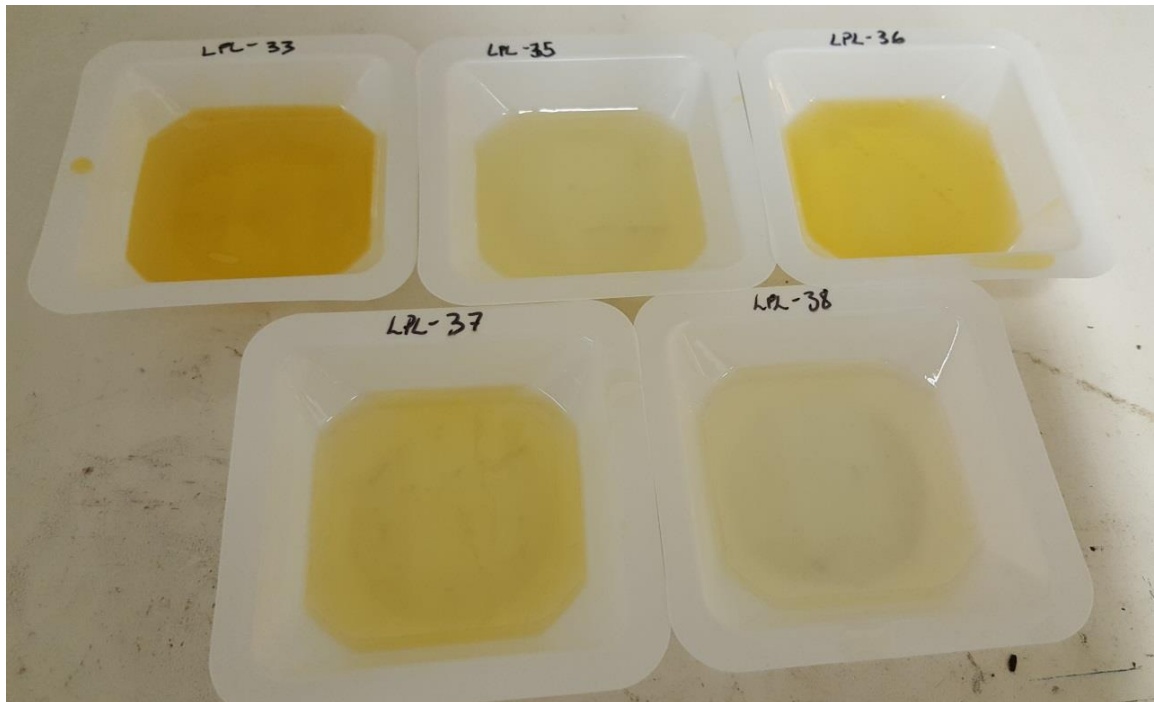
Figur D.2 Ferdigherdede prøver. Øverst fra venstre: LPL9, LPL10 og LPL12. Nederst fra venstre: LPL13, LPL17 og LPL18.



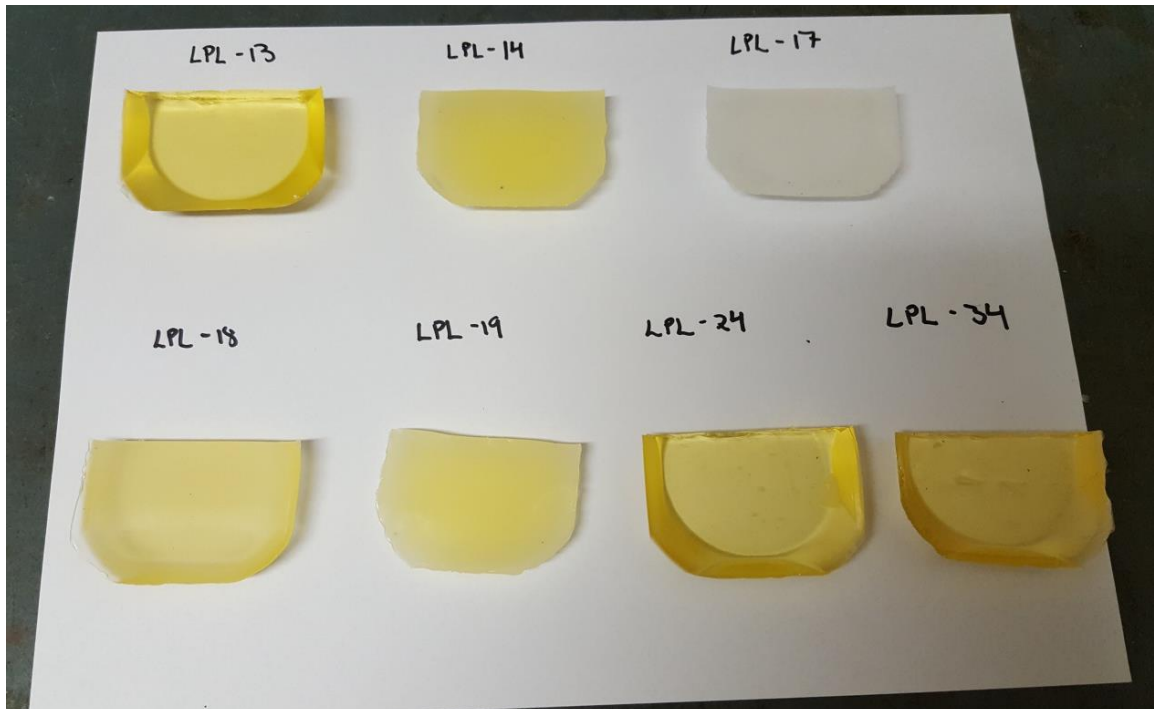
Figur D.3 Ferdigherdede prøver. Øverst fra venstre: LPL15, LPL16 og LPL20. Nederst fra venstre: LPL21, LPL22 og LPL23.



Figur D.4 Ferdigherdede prøver. Øverst fra venstre: LPL27, LPL28 og LPL29. Nederst fra venstre: LPL30, LPL31 og LPL32.



Figur D.5 Ferdigherdede prøver. Øverst fra venstre: LPL33, LPL35 og LPL36. Nederst fra venstre: LPL37 og LPL38.



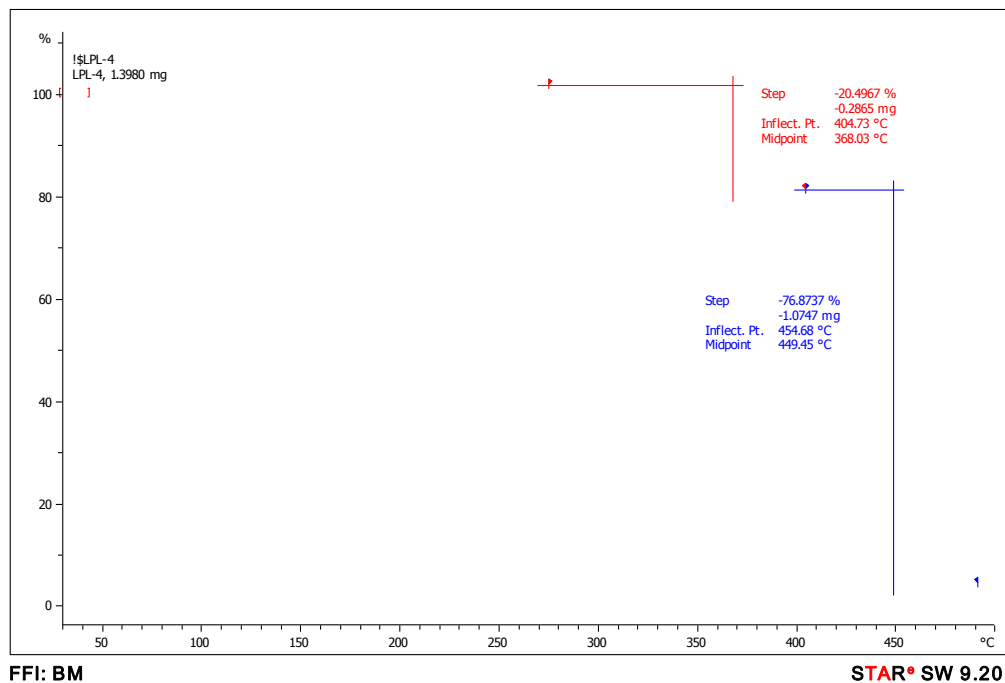
Figur D.6 Ferdigherdede prøver. Øverst fra venstre: LPL13, LPL14 og LPL17. Nederst fra venstre: LPL18, LPL19, LPL24 og LPL34.

E T_g-verdier fra DSC

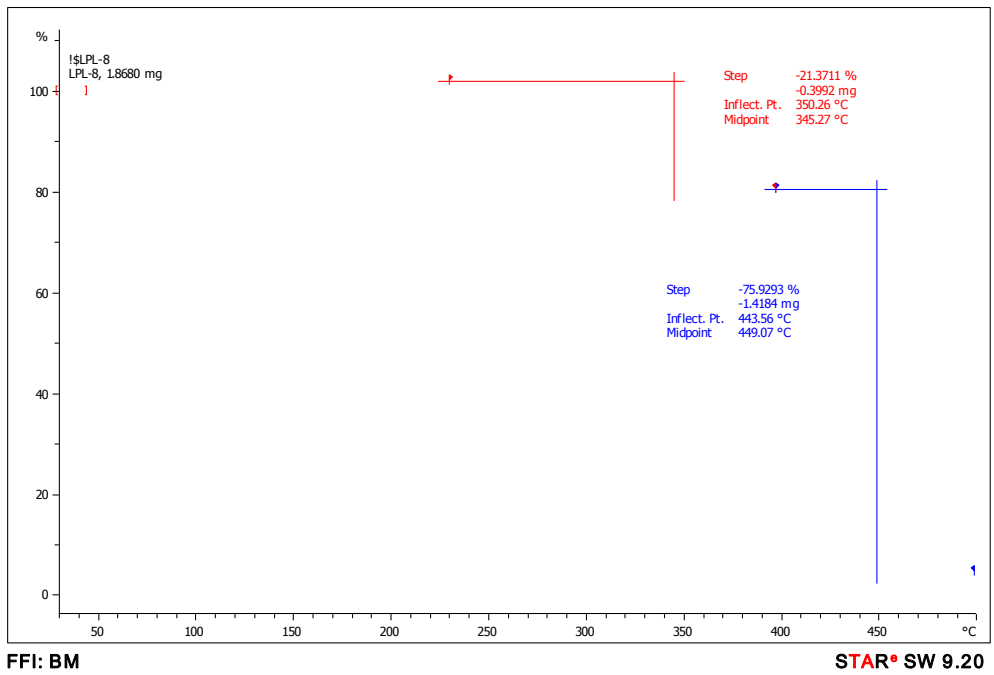
Tabell E.1 T_g-verdier for prøver, basert på DSC-analyser

Prøve	Sammensetning	Temperatur [°C]	T _g (DSC) [°C]
LPL4	HTPB/DDI	60	-69,5
LPL5	HTPB/IPDI/DBTDL (10 ppm)	25	-77,2
LPL6	HTPB/IPDI/DBTDL (50 ppm)	25	-77,2
LPL7	HTPB/IPDI/DBTDL (100 ppm)	25	-76,8
LPL8	HTPB/N100	40	-79,6
LPL9	HTPB/IPDI	40	-77,1
LPL10	HTPB/DDI	40	-77,3
LPL12	HTPB/IPDI	25	-82,2
LPL13	HTPB/DDI	60	-79,1
LPL14	EP1900/N100	60	-69,4
LPL15	HTPB/N100/DOS	60	-85,2
LPL17	Terathane/N100	60	-85,2
LPL18	HTPB/IPDI	60	-82,4
LPL19	EP1900/N100	60	-70,8
LPL20	HTPB/IPDI/DBTDL (10 ppm)	60	-84,7
LPL22	HTPB/IPDI/DBTDL (100 ppm)	60	-79,3
LPL23	HTPB/IPDI/N100	60	-82,5
LPL27	HTPB/1,4-butandiol/IPDI	60	-82,2
LPL28	HTPB/IPDI, c/p = 0,8	60	-81,7
LPL29	HTPB/IPDI, c/p = 0,9	60	-78,1
LPL30	HTPB/IPDI, c/p = 1,0	60	-80,3
LPL31	HTPB/IPDI, c/p = 1,1	60	-79,5
LPL32	HTPB/IPDI, c/p = 1,2	60	-79,3
LPL33	HTPB/IPDI, c/p = 1,5	60	-79,5
LPL34	HTPB/IPDI/TFB	60	-79,9
LPL35	HTPB/Terathane/IPDI	60	-81,1

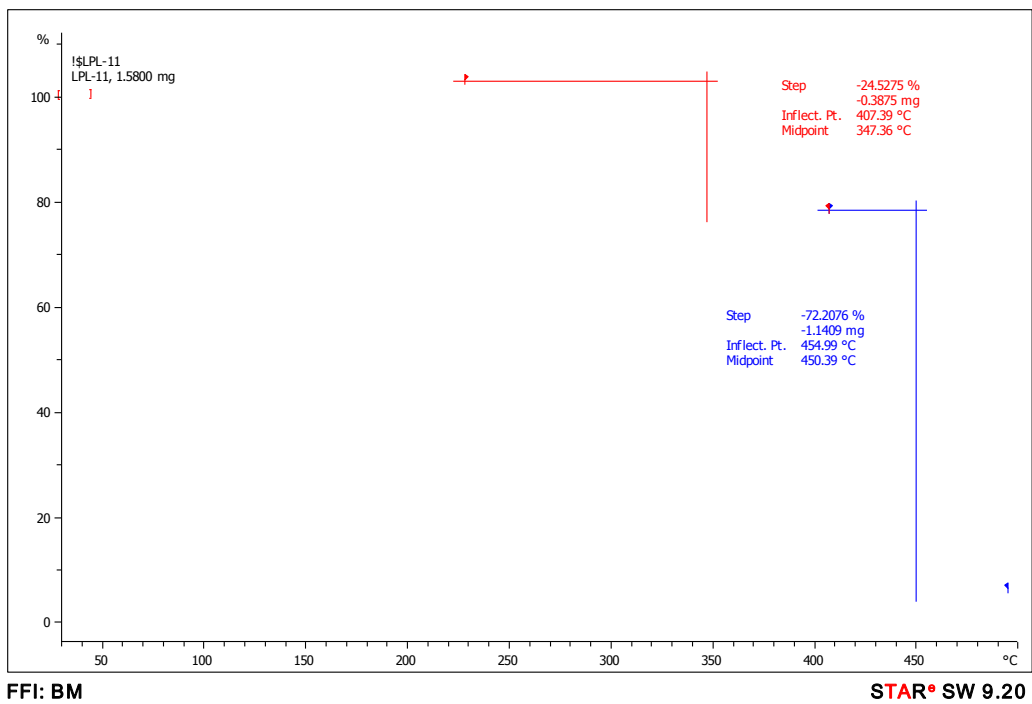
F TGA-kurver



Figur F.1 TGA-kurve med trinn for massetap for LPL4



Figur F.2 TGA-kurve med trinn for massetap for LPL8



Figur F.3 TGA-kurve med trinn for massetap for LPL11

Referanser

1. *Polyurethane Handbook*, Ed.: G. Oertel, Carl Hanser Verlag, New York, **1985**.
2. H. Ulrich, *Chemistry and technology of isocyanates*, John Wiley & Sons Ltd, New York **1996**.
3. S. Luo, H. Tan, J. Zhang, Y. Wu, F. Pei, X. Meng, *Catalytic Mechanisms of Triphenyl Bismuth, Dibutyltin Dilaurate, and Their Combination in Polyurethane-Forming Reaction*, Journal of Applied Polymer Science **1997**, vol. 65, s. 1217-1225.
4. S. Niyogi, S. Sarkar, B. Adhikari, *Catalytic activity of DBTDL in polyurethane formation*, Indian Journal of Chemical Technology **2002**, vol. 9, s. 330-333.
5. S. All, *Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, characterization, reaction and applications of polymers*, Chairman of the editorial Board **1989**, vol. 5, s. 387-412.
6. Britannica Academic, *Beers-law*, tilgjengelig fra:
<http://academic.eb.com/levels/collegiate/article/Beers-law/475388>
7. P. Bahadur, N.V. Sastry, *Principles of Polymer Science*, Narosa Publishing House, New Delhi **2002**
8. J. Rieger, *The glass transition temperature T_g of polymers – Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum)*, Polymer Testing **2001**, vol. 20, s. 199-204
9. M. Hui, L. Yu-Cun, C. Tao, H. Tuo-Ping, G. Jia-Hu, Y. Yan-Wu, Y. Jun-Ming, W. Jian-Hua, Q. Ning, Z. Liang, *Kinetic studies on the cure reaction of hydroxylterminated polybutadiene based polyurethane with variable catalysts by differential scanning calorimetry*, e-Polymers **2017**, vol.1, s. 89-94
10. S. Lee, C. Choi, I. Hong, J. Lee, *Polyurethane curing kinetics for polymer bonded explosives: HTPB/IPDI binder*, Korean Journal of Chemical Engineering **2015**, vol. 32, s. 1701-1706
11. Chemistry Libretexts, *Infrared Spectroscopy Table*, tilgjengelig fra
https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table, lastet ned 19/6-17
12. A. Mishra, D.K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K.V.S.N. Raju, *FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings*, Progress in Organic Coatings **2006**, Vol.55, s. 231-243
13. Erik Unneberg, *Innledende arbeider med HTCE*, FFI-RAPPORT 06/02854, **2006**
14. I.E. Haugmo, *Fremstilling og karakterisering av polymermatriser for anvendelse i komposittdrivstoff*, Diplomoppgave NTNU, **2007**
15. D. Gui, Y. Zhong, S. Ding, C. Li, Q. Zhang, M. Wang, J. Liu, X. Chi, X. Ma, A. Pang, *In situ Characterization and Cure Kinetics in NEPE Propellant/HTPB Liner Interface by Microscopic FT-IR*, Propellants Explosives Pyrotechnics **2017**, vol. 42, s. 410-416
16. F.M.B. Coutinho, *Kinetic Study of the Reaction between Hydroxylated Polybutadienes and Isocyanates. II. Reaction with 3-Isocyanatomethyl-3-5-5-Trimethylcyclohexylisocyanate (IPDI) and Dimer Diacid Diisocyanate (DDI)*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **1986**, s. 3021-2032

-
-
17. S. Reshmi et al., *Pre-gel Cure Kinetics of Glycidyl Azide Polymer with Different Diisocyanates – An FTIR Study*, International Annual Conference, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie **1999**, s. 99-1 – 99-13
 18. S. Keskin, S. Özkar, *Kinetics of Polyurethane Formation Between Glycidyl Azide Polymer and a Triisocyanate*, Journal of Applied Polymer Science **2001**, vol. 81, s. 918-923
 19. Britannica Academic, *Arrhenius Equation*, tilgjengelig fra <http://academic.eb.com/levels/collegiate/article/Arrhenius-equation/9619>, hentet 17/7-17
 20. S. Lee, C. Choi, I. Hong, J. Lee, *Curing behavior of polyurethane as a binder for polymer-bonded explosives*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry **2015**, vol. 21, s. 980-985
 21. N. Wingborg, *Increasing the tensile strength of HTPB with different isocyanates and chain extenders*, Polymer testing **2002**, vol. 21, s. 283-287
 22. S.B. Haska, E. Bayramli, F. Pekel, S. Özkar, *Mechanical Properties of HTPB-IPDI-Based Elastomers*, **1996**, s. 2347-2354
 23. Knut Magne Hansen, Erik Unneberg, *Termogravimetrisk og dynamisk mekanisk analyse av polymermatriser*, FFI-RAPPORT 03/02654, **2004**
 24. V. Sekkar, S.G. Krishnan, K.A. Devi, *Studies on allophanate-urethane networks based on hydroxyl terminated polybutadiene: effect of isocyanate type on the network characteristics*, European Polymer Journal **2003**, vol. 39, s. 1281-1290

About FFI

The Norwegian Defence Research Establishment (FFI) was founded 11th of April 1946. It is organised as an administrative agency subordinate to the Ministry of Defence.

FFI's MISSION

FFI is the prime institution responsible for defence related research in Norway. Its principal mission is to carry out research and development to meet the requirements of the Armed Forces. FFI has the role of chief adviser to the political and military leadership. In particular, the institute shall focus on aspects of the development in science and technology that can influence our security policy or defence planning.

FFI's VISION

FFI turns knowledge and ideas into an efficient defence.

FFI's CHARACTERISTICS

Creative, daring, broad-minded and responsible.

Om FFI

Forsvarets forskningsinstitutt ble etablert 11. april 1946. Instituttet er organisert som et forvaltningsorgan med særskilte fullmakter underlagt Forsvarsdepartementet.

FFIs FORMÅL

Forsvarets forskningsinstitutt er Forsvarets sentrale forskningsinstitusjon og har som formål å drive forskning og utvikling for Forsvarets behov. Videre er FFI rådgiver overfor Forsvarets strategiske ledelse. Spesielt skal instituttet følge opp trekk ved vitenskapelig og militærteknisk utvikling som kan påvirke forutsetningene for sikkerhetspolitikken eller forsvarsplanleggingen.

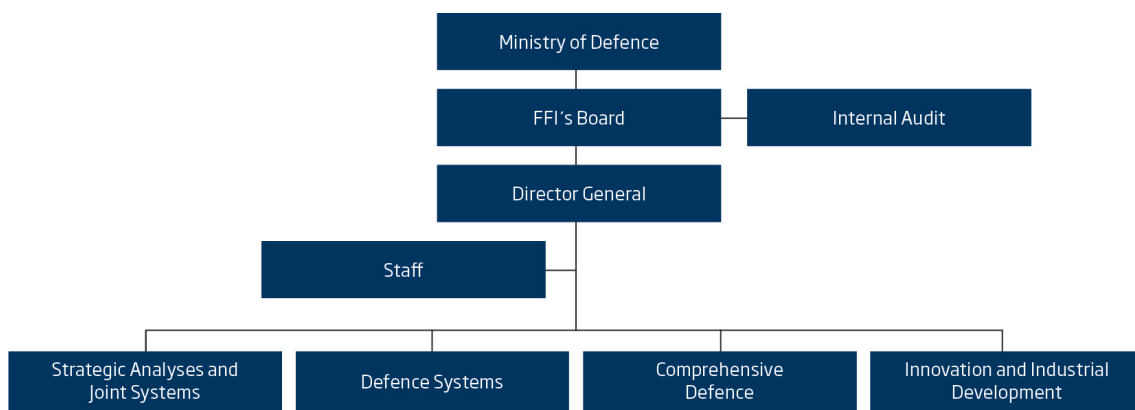
FFIs VISJON

FFI gjør kunnskap og ideer til et effektivt forsvar.

FFIs VERDIER

Skapende, drivende, vidsynt og ansvarlig.

FFI's organisation



Forsvarets forskningsinstitutt
Postboks 25
2027 Kjeller

Besøksadresse:
Instituttveien 20
2007 Kjeller

Telefon: 63 80 70 00
Telefaks: 63 80 71 15
Epost: ffi@ffi.no

Norwegian Defence Research Establishment (FFI)
P.O. Box 25
NO-2027 Kjeller

Office address:
Instituttveien 20
N-2007 Kjeller

Telephone: +47 63 80 70 00
Telefax: +47 63 80 71 15
Email: ffi@ffi.no