



---

# FFI-RAPPORT

---

20/01688

## Fremstilling av TPEG, og herding og karakterisering av TPEG-baserte polymermatriser

Hanne Mørkeseth  
Silje Holm Sørensen



# **Fremstilling av TPEG, og herding og karakterisering av TPEG-baserte polymermatriser**

Hanne Mørkeseth  
Silje Holm Sørensen

---

---

**Emneord**

Rakettdrivstoffer

Bindemidler

Polymer

Syntese

**FFI-rapport**

20/01688

**Prosjektnummer**

1461

**Elektronisk ISBN**

978-82-464-3246-5

**Engelsk tittel**

Synthesis of TPEG, and curing and characterization of polymer matrices based on TPEG

**Godkjenner**

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.

---

---

## Sammenheng

Polyetylenglykol kopolymer (TPEG) har blitt syntetisert og herdet for å teste om den kan brukes som bindemiddel i rakettdrivstoff. Foruten ti synteser av TPEG ble én syntese av en kopolyeter bestående av Velvetol H250 (en polyeter-polyol laget av 1,3-propandiol) og polytetrahydrofuran (polyTHF) gjennomført. Synteseproduktene ble analysert med kjernemagnetisk resonans (NMR), reologiske målinger og differensiell skannekalorimetri (DSC) for å måle henholdsvis molar masse og forholdet mellom polyTHF og polyetylenglykol (PEG), viskositet og glassovergangstemperatur ( $T_g$ ). I tillegg ble 15 herdeforsøk utført. Herdeforløpene ble fulgt på reometer og med Fourier-transformert infrarød spektroskopi (FTIR), og deretter analysert med Shore A-apparatur, DSC og dynamisk mekanisk analyse (DMA). Noen syntese- og herdeprøver ble undersøkt ved termogravimetrisk analyse (TGA).

Temperatur- og trykkontroll var viktig for å fremstille TPEG (fra polyTHF og PEG) med ønskede egenskaper. Ved 400 mbar var det mulig å samle opp avdampnet tetrahydrofuran (THF) fra syntesen slik at dette kunne brukes som et mål på hvor langt reaksjonen hadde kommet. Reaksjonsblandingen burde holdes på 130 °C, men dette var vanskelig å følge ved oppskalering fordi temperaturen ikke kunne måles i selve reaksjonsblandingen. For syntese på liten skala måtte 6 mL THF dampes av, mens ved en oppskalering (x8) måtte 64 mL (istedenfor 48 mL) dampes av for å få en polymer med riktig PEG/polyTHF-forhold og molar masse. Flere metoder ble testet for å finne den mest effektive måten å opparbeide produktet på.

De syntetiserte TPEG-ene hadde  $T_g$  på mellom -80,6 °C og -73,7 °C, noe som er relativt nær verdien til standard TPEG (-75,7 °C). Produktet basert på Velvetol H250 hadde  $T_g$  på -82,1 °C. Viskositetene varierte mellom 35 mPa·s og 1,1 Pa·s, men det ble ikke funnet noen generell sammenheng mellom polymerenes molare masse og viskositet.

Herdingsforsøkene ble utført ved 60 °C, med dibutyltinndilaurat (DBTDL) som katalysator. Herdere var isocyanatene Desmodur N100 (N100) og isoforondiisocyanat (IPDI), den siste ble benyttet sammen med kryssbinderen trimetylolpropan (TMP). Herdede prøver hadde  $T_g$  på mellom -76 °C og -65 °C. TGA viste at ingen av dem dekomponerte under 189 °C. Prøver laget fra hydroksylterminert polybutadien (HTPB) dekomponerte i to trinn, de andre i ett.

Shore A-målinger viste at prøvene med HTPB var hardest, mens de med syntetisert TPEG var mykest. IPDI/TMP-prøvene var generelt hardere enn de med N100, dersom man ser bort ifra HTPB-prøvene. Det viser at TMP er effektiv som kryssbinder i disse systemene. En utfordring med målingene var at det var luftbobler i prøvene, enten tilkommet under røringen, eller fordi CO<sub>2</sub> kan dannes i reaksjon mellom isocyanat og vann. Ved å sette prøvene under redusert trykk ved 60 °C før herding, ble det langt færre bobler, og dette burde gjøres også med fremtidige prøver. Reometermålinger viste at N100-prøver herdet mye raskere enn de med IPDI. Hvis N100 skal brukes, må mengde katalysator være betraktelig lavere enn i våre forsøk. Katalysatoren gjorde reaksjonskinetikken mer komplisert.

Dette arbeidet viser at polymermatriser basert på TPEG med både IPDI og N100 ser lovende ut for å kunne brukes i rakettdrivstoff.

---

---

## Summary

Polyethylene glycol copolymer (TPEG) was synthesized and cured to investigate its possible use as a binder in rocket propellants. Ten TPEG syntheses and one synthesis of a copolyether from Velvetol H250 (a polyether polyol from 1,3-polypropylene) and polytetrahydrofuran (polyTHF) were conducted, in addition to 15 curing reactions. The synthetic products were analyzed by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, rheology and differential scanning calorimetry (DSC) to obtain the molar mass and the PEG/polyTHF ratio, the viscosity, and the glass transition temperature ( $T_g$ ), respectively. The curing was monitored with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and rheology, and the products were analyzed by Shore A, dynamic mechanical analysis (DMA) and DSC. Some samples were subjected to thermogravimetric analysis (TGA).

To synthesize TPEG, the temperature and pressure must be controlled. Evaporated THF was collected and used as a measure of how far the reaction should proceed at 400 mbar. The temperature should be 130 °C, but it was difficult to monitor in the up-scaled reactions, as there was no thermometer placed in the reaction mixture. For a standard reaction batch, 6 mL of THF was collected, compared to 64 mL (instead of 48 mL) for an up-scaled (x8) synthesis, to achieve a satisfactory ratio PEG/polyTHF and molar mass. Decantation was the easiest work-up procedure due to its simplicity and the fact that it involves few steps. The reaction mixture was cooled down until phase separation. The water phase was decanted off, followed by addition of base and THF to the remaining polymer phase. The resulting mixture was filtered and THF evaporated.

The  $T_g$  values of the synthetic TPEG products were between -80.6 °C and -73.7 °C. This is close to  $T_g$  for standard TPEG (-75.7 °C). The  $T_g$  of the product based on Velvetol H250 was -82.1 °C. No correlation was found between the polymers' viscosities and their molar masses. The viscosities varied between 35 mPa·s and 1.1 Pa·s.

The curing reactions were conducted at 60 °C with dibutyltin dilaurate (DBTDL) as catalyst. The curing agent was either Desmodur N100 (N100) or isophorone diisocyanate (IPDI), and for IPDI trimethylol propane (TMP) was used as crosslinker. TMP dissolved in all prepolymers at 60 °C. The cured samples had  $T_g$  between -76 °C and -65 °C. TGA showed that no samples started to decompose below 189 °C. Samples based on the prepolymer hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) decomposed in two steps – the others in one.

HTPB samples were harder than the others, and the ones containing synthesized TPEG were the softest. The curing system IPDI/TMP gave harder products than N100, except for the HTPB samples, proving that TMP acts as a crosslinker. Getting reliable Shore A results was difficult due to air bubbles in the samples. This may have two reasons. Air might be captured in the samples during mixing of the liquid reactants or the bubbles could be CO<sub>2</sub> from a reaction of isocyanate with water. Evacuation at 60 °C proved to reduce the presence of bubbles significantly, and future samples should therefore be evacuated prior to curing. Rheology data showed that N100 samples cured much faster than the IPDI samples. If N100 should be used, the amount of catalyst has to be reduced. Catalyzed reactions had complex kinetics.

In conclusion, TPEG cured with IPDI or N100 appears promising for use in rocket propellants.

---

---

# Innhold

<b>Sammendrag</b>	<b>3</b>
<b>Summary</b>	<b>4</b>
<b>Forord</b>	<b>7</b>
<b>1 Innledning</b>	<b>9</b>
1.1 Polyetylenglykol kopolymer (TPEG)	9
1.2 Polymermatriser	10
1.3 Herdere	11
1.4 Viskoelastiske egenskaper	11
1.5 Glassovergangstemperatur	12
1.6 Reaksjonskinetikk	12
<b>2 Instrumentelt</b>	<b>13</b>
2.1 Kjernemagnetisk resonans (NMR)	13
2.2 Fourier-transformert infrarød spektroskopi (FTIR)	13
2.3 Reometer	13
2.4 Shore A	13
2.5 Differensiell skannekalorimetri (DSC)	13
2.6 Dynamisk mekanisk analyse (DMA)	14
2.7 Termogravimetrisk analyse (TGA)	14
<b>3 Eksperimentelt, syntese</b>	<b>14</b>
3.1 Kjemikalier	14
3.2 Fremgangsmåter for syntese av polymer fra PEG og PolyTHF	16
3.3 Syntese av polymer fra Velvetol H250 og PolyTHF (S9)	17
<b>4 Resultater og diskusjon, syntese</b>	<b>18</b>
4.1 NMR-analyser	18
4.2 Reaksjonstid vs. oppsamling av THF	20
4.3 Oppskalering	20
4.4 Degradering av katalysator	20
4.5 Opparbeiding	21
4.6 Viskositetsmålinger	21
4.7 Glassovergangstemperatur	21
4.8 Termogravimetrisk analyse (TGA)	23

---

4.9	Avfarging med aktivt kull	23
<b>5</b>	<b>Eksperimentelt, herdeforsøk</b>	<b>24</b>
5.1	Kjemikalier	24
5.2	Fremstilling av polymermatriser	25
<b>6</b>	<b>Resultater og diskusjon, herdeforsøk</b>	<b>27</b>
6.1	Løselighet av TMP i prepolymer	27
6.2	Karakterisering av utgangsstoffer	28
6.3	Visuell inspeksjon av herdede prøver	30
6.4	Reaktivitetstest av hydroksylgrupper i TPEG og TMP	32
6.5	Analyse med FTIR	33
6.6	Herdeforløp	33
6.7	Halveringstid for isocyanat	35
6.8	Kinetikk	36
6.9	Analyse med reometer	39
6.10	Hardhetstester (Shore A)	42
6.11	Glassovergangstemperatur	43
6.12	Termogravimetrisk analyse (TGA)	45
<b>7</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>46</b>
<b>8</b>	<b>Videre arbeid</b>	<b>47</b>
<b>Vedlegg</b>		<b>48</b>
<b>A</b>	<b>NMR-spektre av utgangsstoffer</b>	<b>48</b>
<b>B</b>	<b>NMR-spektre av synteseprodukter</b>	<b>50</b>
<b>C</b>	<b>TGA-kurver</b>	<b>56</b>
<b>D</b>	<b>FTIR-spektre</b>	<b>60</b>
<b>E</b>	<b>Herdeforløp karakterisert ved FTIR</b>	<b>68</b>
<b>F</b>	<b>DMA-kurver</b>	<b>81</b>
<b>G</b>	<b>DSC-kurver</b>	<b>84</b>
<b>Referanser</b>		<b>95</b>



---

---

## Forord

Dette arbeidet ble utført sommeren 2019 under veiledning av Erik Unneberg, Kim Alex Fredriksen, Tor Erik Kristensen og Tomas Lunde Jensen.

Kjeller, 26. juni 2020  
Erik Unneberg



---

---

# 1 Innledning

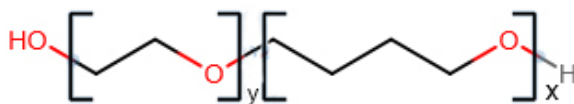
Det finnes tre hovedtyper rakettdrivstoff: flytende, fast og hybrid [1]. En viktig komponent i fast drivstoff er bindemiddelet. Bindemiddelet holder alle drivstoffkomponentene sammen, og ved forbrenning frigjøres varme gasser som er med på å gi rakettmotoren skyvekraft. Bindemiddelet er ofte en polymer basert på polyestere, polyetere eller polybutadiener. Felles for disse stoffene, som i denne sammenhengen gjerne kalles prepolymerer, er at de er di- eller polyoler. Di- og polyolene kan reagere med isocyanater i en herdeprosess og danne polyuretaner. Isocyanaten kalles da ofte herder. Valg av prepolymer og herder har mye å si for egenskapene til den ferdige polymermatrisen.

I dette arbeidet har vi undersøkt muligheten for å kunne syntetisere polyetylenglykol kopolymer (TPEG) og senere herde denne for å kunne brukes som bindemiddel i rakettdrivstoff. Ønsket er å finne en metode å syntetisere prepolymeren på som gir god reproduserbarhet og mulighet til oppskalering. Spesielt interessant var det å se om våre syntetiserte TPEG-er kunne herdes med den flerfunksjonelle isocyanaten Desmodur N100 (N100), og også med diisocyanaten isoforondiisocyanat (IPDI) i kombinasjon med kryssbinderen trimetylolpropan (TMP).

Ved siden av TPEG-synteser inkluderer arbeidet studier av herdeforløpet ved hjelp av reologimålinger og Fourier-transformert infrarød spektroskopi (FTIR). Analyse av de herdete prøvene ved ulike mekaniske tester som dynamisk mekanisk analyse (DMA) og Shore A, er også utført, i tillegg til termiske tester. Det ble også laget prøver basert på prepolymerene hydroksylterminert polybutadien (HTPB), standard TPEG og polypropandiol (Velvetol H2000 og H2700) for sammenligning.

## 1.1 Polyetylenglykol kopolymer (TPEG)

TPEG er en polymer utviklet for å være bindemiddel i rakettdrivstoff. Den kan syntetiseres fra polytetrahydrofuran (polyTHF) og polyetylenglykol (PEG) der produktet optimalt skal inneholde mellom 45 og 55 % av hver av de to reaktantene, og ha en molar masse på 2700–3400 g/mol [2]. Strukturen er vist i Figur 1.1. TPEG er vanskelig å få tak i på grunn av ITAR-reguleringer (International Traffic in Arms Regulations) som gjelder for handel og deling av informasjon og varer knyttet til militært forsvar [3]. Ettersom patentet til Allegany Ballistics Laboratory [2] nå har gått ut, er muligheten for å lage TPEG selv og teste det som prepolymer til bindemiddel i drivstoff, blitt veldig aktuelt.



Figur 1.1 Struktur til TPEG

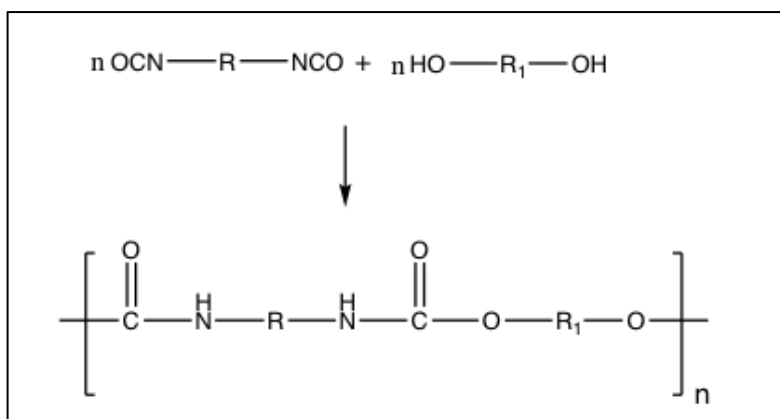
---

TPEG er spesielt attraktiv ettersom den muligens kan blandes med polare tilsetningsstoffer som f.eks. energetiske myknere og kryssbindere som trimetylolpropan (TMP), og på den måten danne et større polymernetverk. Dersom dette viser seg å være tilfelle, vil flere interessante herdere, slik som IPDI kunne brukes til å danne denne type nettverk. TMP er nødvendig for å danne kryssbindinger siden TPEG og IPDI begge er difunksjonelle reagenser. Dette vil kunne gjøre TPEG til et godt alternativ til HTPB, som er en mye brukt prepolymer.

Tidligere arbeid med syntese av TPEG ved FFI har blitt utført basert på patentet til Pruckmayr *et al.* [4], men uten kontroll på temperatur og trykk i reaksjonsblandingen. Senere arbeid har ført til at temperaturen i reaksjonsblandingen kan følges, samt at trykket kan bli kontrollert ved hjelp av en rotavaporpumpe. Dette gjør det mulig å overvåke reaksjonsforløpet og enklere kunne syntetisere TPEG på en reproducerbar måte. I tillegg kan størrelsen på polymeren og andelen PEG og polyTHF kontrolleres i større grad.

## 1.2 Polymermatriser

Polymermatriser dannes ved å la en prepolymer reagere med en herder, og i noen tilfeller også med en kryssbinder. I dette arbeidet vil prepolymeren være en di- eller polyol som for eksempel TPEG, mens herdere er isocyanater, for eksempel IPDI. Bakgrunnen for herdingen er reaksjonen mellom isocyanatgruppene i herderen og hydroksylgruppene i prepolymeren. Disse danner uretaner som vist i Figur 1.2. Avhengig av antall tilgjengelige isocyanat- og hydroksylgrupper i henholdsvis herder og prepolymer vil det bli dannet en to- eller tredimensjonal struktur. Reaktantene må med andre ord ha en funksjonalitet på minimum to for at en polymer skal dannes. For å få økt dannelse av bindinger i polymermatrisen, kan en kryssbinder tilsettes. Denne har mer enn to funksjonelle grupper, og bidrar dermed til å danne et tredimensjonalt nettverk. Større grad av tredimensjonalitet gir en hardere polymer.



Figur 1.2 Reaksjonen mellom isocyanat og alkohol. Hentet fra [5].

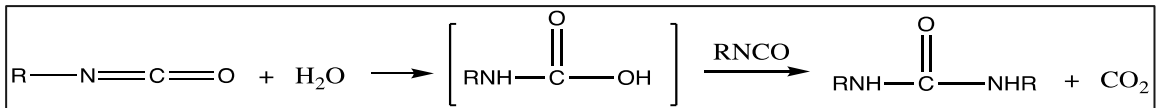
### 1.3 Herdere

Isocyanater blir brukt som herder ved dannelsen av polyuretan. Disse stoffene inneholder en eller flere isocyanatgrupper (NCO). Karbonet i isocyanatgruppen har en positiv karakter som kan forklares ved resonansstrukturene i Figur 1.3 [5]. Dette gir høy reaktivitet med nukleofile reaktanter. For å kunne inngå i en polymerisasjonsreaksjon må isocyanaten være minst difunksjonell.



Figur 1.3 Resonansstrukturer for NCO. Strukturen lengst til høyre er ikke mulig hvis isocyanatgruppen er bundet til et  $sp^3$ -hybridisert karbonatom i R-gruppen. Hentet fra [5].

Isocyanater kan inngå i mange andre reaksjoner enn polyuretandannelse med alkohol. En viktig reaksjon er reaksjonen mellom isocyanat og vann, vist i Figur 1.4, der det dannes  $\text{CO}_2$  [6]. Denne reaksjonen er nyttig for produksjon av polyuretanskum, men er i dette arbeidet en uønsket bireaksjon som kan føre til gassbobler i strukturen.



Figur 1.4 Reaksjonen mellom isocyanat og vann. Hentet fra [5].

### 1.4 Viskoelastiske egenskaper

Reologi er læren om materialers deformerings- og flyteegenskaper når de utsettes for krefter. Elastiske materialer følger Hooks lov, slik at spenning er proporsjonal med tøyning, men uavhengig av tøyningshastighet, for små deformasjoner [7]. Når slike materialer utsettes for sinusoidal oscillerende belastning, vil tøyningen være i fase med belastningen. For viskøse materialer er derimot spenningen proporsjonal med tøyningshastigheten. For perfekt viskøse materialer vil tøyningen være  $90^\circ$  ute av fase med belastningen.

Polymerer er viskoelastiske materialer, det vil si at de oppfører seg som en mellomting mellom elastiske og viskøse materialer. De kan beskrives ved hjelp av en kompleks modul,  $G^*$ , bestående av én komponent i fase og én komponent ute av fase med belastningen. Disse komponentene kalles henholdsvis lagringsmodulen,  $G'$ , og tapsmodulen,  $G''$ . Sammenhengen mellom disse er  $G^* = G' + iG''$ . Tiden det tar før disse får like verdier, er et mål på maksimal prosesseringstid («pot life») til en polymer under herding. Forholdet mellom disse uttrykkes gjerne som  $\tan \delta$  (Likning 1-1), der  $\delta$  er fasevinkelen responsen er forskjøvet med. De viskoelastiske egenskapene kan måles ved DMA for polymerer i fast form og med reometer for flytende polymerer.

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

---

---

## 1.5 Glassovergangstemperatur

I et bestemt temperaturområde gjennomgår en polymer en drastisk endring i egenskaper (glassovergang) uten at det foregår en faseovergang. Dette området er gjerne karakterisert ved en gitt temperatur, glassovergangstemperaturen ( $T_g$ ). Polymerer er som regel viskoelastiske, gummiaktige materialer ved romtemperatur, men under  $T_g$  går de over til å bli glassaktige, skjøre materialer. Denne overgangen er viktig å kartlegge for å ha kontroll på i hvilket temperaturområde polymeren innehar de ønskede egenskapene. Når en polymer brukes i rakettdrivstoff, utsettes den gjerne for veldig lave temperaturer. Da er det viktig at  $T_g$  er lav nok, slik at ikke drivstoffet slår sprekker. Dette gir en ukontrollert økning i forbrenningsoverflate og trykk, som igjen kan føre til at motoren eksploderer [1].

## 1.6 Reaksjonskinetikk

Reaksjonsmekanismen for reaksjonen mellom alkohol og isocyanat er ikke fullt ut forstått [8]. Flere ulike mekanismer er foreslått, og felles for de mest sannsynlige mekanismene er at de følger et hastighetsuttrykk som gitt i Likning 1-2.

$$\frac{d[NCO]}{dt} = -k[NCO]^a[OH]^b \quad (1-2)$$

Her er  $k$  hastighetskonstanten,  $[NCO]$  og  $[OH]$  konsentrasjonene av henholdsvis isocyanat- og hydroksylgrupper, og  $a$  og  $b$  er reaksjonsordenen med hensyn på henholdsvis isocyanat og hydroksyl. For den ukatalyserte reaksjonen antas det at reaksjonen følger 1. ordens kinetikk med hensyn på hver av reaktantene, det vil si 2. orden totalt. Antas det videre like konsentrasjoner av isocyanat- og hydroksylgrupper og at ingen bireaksjoner skjer, blir Likning 1-2 en separabel 2. ordens differensiallikning, med løsning gitt i Likning 1-3, der  $t$  er tiden og  $[NCO]_0$  er startkonsentrasjonen av isocyanatgrupper.

$$\frac{1}{[NCO]} = kt + \frac{1}{[NCO]_0} \quad (1-3)$$

Hvis den katalyserte reaksjonen antas å følge pseudo 1. ordens kinetikk, blir løsningen som i Likning 1-4.

$$\ln[NCO] = -kt + \ln[NCO]_0 \quad (1-4)$$

FTIR kan brukes til å følge isocyanat-konsentrasjonen, og dermed bestemme reaksjonsordenen. Absorbansen til en funksjonell gruppe antas da å være proporsjonal med konsentrasjonen (Beer-Lamberts lov).

---

---

## 2 Instrumentelt

### 2.1 Kjernemagnetisk resonans (NMR)

Produktene fra synteseforsøkene ble analysert med  $^1\text{H}$  NMR på en Bruker 600 MHz Ultrashield Plus maskin. Spektrene ble tatt med 256 skann, og analysert i TopSpin 3.5. Løsningsmiddel var dimetylsulfoksid (DMSO- $d_6$ ).

### 2.2 Fourier-transformert infrarød spektroskopi (FTIR)

FTIR ble brukt for å følge herdeforløpene. Prøven ble plassert på instrumentets diamantperle rett etter blanding, og spektrere ble tatt opp kontinuerlig til neste dag. Hvert spekter var basert på 32 skann. Oppløsningen var  $4\text{ cm}^{-1}$  og temperaturen  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Instrumentet var av typen Nicolet iS10, og temperaturen ble styrt av en Simplex Scientific kontrollenhet. Analyseprogrammet Omnic ble brukt.

### 2.3 Reometer

Kompleks viskositet (dvs.  $G^*/\omega$ , der  $\omega$  er angulær oscillasjonsfrekvens),  $G'$  og  $G''$  ble målt med reometeret Anton Paar Modular Compact MCR102. Målingene ble gjort med en oscilleringsfrekvens på 1 Hz og en amplitude på 5 %. Gapstørrelsen var 1 mm og temperaturen  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Målinger ble gjort hvert femte minutt til neste dag.

### 2.4 Shore A

Shore A-hardheten til prøvene ble målt på et Bareiss BS61 durometer etter at prøvene hadde fått romtemperatur. Måleverdien ble lest av etter ca. 5 sekunder, og målinger ble gjort fem ulike steder på oversiden av hver prøve. Noen av prøvene ble også målt på undersiden for å se om det var noen forskjell. Gjennomsnittsverdien av disse fem målingene ble brukt til sammenligning av de ulike prøvene.

### 2.5 Differensiell skannekalorimetri (DSC)

DSC er en rask metode for å finne  $T_g$ . Overgangen en polymer gjennomgår fra å være hard («glassaktig») ved lav temperatur til betydelig mykere ved høyere temperatur, er en endoterm prosess. Den kan registreres ved hjelp av DSC så sant det ikke skjer forstyrrende prosesser i samme temperaturområde, og oppvarmingshastigheten er høy nok. At man virkelig har en glassovergang i et bestemt temperaturområde, må bekreftes med andre metoder, som for eksempel DMA. Instrumentet Discovery DSC2500 fra TA Instruments ble brukt til DSC, og programmet TRIOS til analyse. Ca. 1 mg prøve ble veid ut i prøvekoppe i aluminium som deretter ble

---

---

forseglet med lokk. Målingene ble gjort mens prøven ble varmet opp med 20 °C/min fra -90 °C til -30 °C.

## 2.6 Dynamisk mekanisk analyse (DMA)

Instrumentet DMAQ800 fra TA Instruments ble brukt for å bestemme glassovergangstemperaturen til de ferdigherdede prøvene. Ca. 4 mm tykke prøver ble plassert i en dual cantilever-klemme (20 mm), festet med skruer. Frekvensen var 1 Hz og amplituden 15 µm. Følgende temperaturprogram ble benyttet:

- Nedkjøling 10 °C/min til -60 °C
- Isothermt ved -60 °C i 30 min
- Nedkjøling 3 °C/min til -90 °C
- Isothermt ved -90 °C i 10 min
- Oppvarming 3 °C/min til 20 °C

Dataene ble analysert med programmet TA Universal Analysis. Verdien av  $T_g$  blir ulik avhengig av om prøven varmes opp eller avkjøles. Tidligere arbeider ved FFI har vist at gjennomsnittet av de to verdiene (når oppvarmingshastigheten i absoluttverdi er lik nedkjølingshastigheten) gir et godt mål på  $T_g$  uavhengig av oppvarmings- eller nedkjølingshastighet [9].

## 2.7 Termogravimetrisk analyse (TGA)

TGA ble gjort under nitrogenatmosfære (25 ml/min) på instrumentet Discovery TGA5500 fra TA Instruments. Prøver på ca. 3 mg ble varmet opp fra 30 °C til 500 °C med en hastighet på 10 °C/min. Analyseprogrammet var TRIOS.

# 3 Eksperimentelt, syntese

Prepolymeren TPEG ble syntetisert ved å polymerisere PEG ( $M_n = 200$  g/mol) og polyTHF ( $M_n = 650$  g/mol), katalysert av  $H_2SO_4$ . Trykk, temperatur, reaksjonstid og opparbeidingsmetode ble variert for å få best mulig resultat. Produktene fra syntesene er navnsatt med S og et løpenummer.

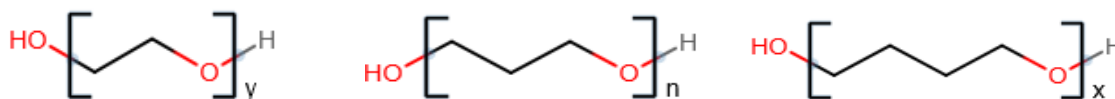
## 3.1 Kjemikalier

Tabell 3.1 viser en oversikt over kjemikalier som ble brukt i synteseforskene og opparbeidningen, mens Tabell 3.2 viser mengdene som ble benyttet for synteseforskene. Strukturen til reaktantene er gitt i Figur 1.1.



Tabell 3.1 Oversikt over kjemikalier brukt i syntesene

Forbindelse	Produsent	Lot nr.	Betegnelse	Funksjon
Polyetylenglykol (200 g/mol)	Sigma-Aldrich	BCBW3009	PEG	Reaktant
Velvetol H250	Allessa	DAFA 005783	Velvetol H250	Reaktant
Polytetrahydrofuran (650 g/mol)	Sigma-Aldrich	MKBV1095V	polyTHF	Reaktant
Svovelsyre	Sigma-Aldrich	SZBD2540V/ MKCH4881(*)	25 vekt % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq) el. 95– 98 vekt % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Katalysator
H <sub>2</sub> O			Vann	Opparbeiding 1
Etylacetat			EtOAc	Opparbeiding 1
Kaliumkarbonat anhydret	Fluka	BCBC1531	20 vekt % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	Opparbeiding 1
Natriumklorid	Sigma-Aldrich	SZBE1630V	Sat. NaCl (aq)	Opparbeiding 1
Natriumsulfat anhydret			Anhydret Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Opparbeiding 1
Kalsiumhydroksid	Sigma-Aldrich	SZB92170	Ca(OH) <sub>2</sub>	Opparbeiding 2 og 3
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich	STBD36	THF	Opparbeiding 2 og 3
Aktivt kull	Sigma-Aldrich	C9157	Aktivt kull	Avfarging



Figur 3.1 Utgangsstoffer for syntesene. Fra venstre mot høyre: PEG, Velvetol H250/H2000/H2700 og polyTHF.

Tabell 3.2 Utveide mengder reaktanter (i gram) i TPEG-synteser

Syntese	PEG	Velvetol H250	polyTHF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25 vekt %)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95–98 vekt %)
S1	3,098	-	10,185	1,041	-
S2	2,988	-	9,968	1,108	-
S3	3,062	-	10,055	1,006	-
S4	3,145	-	10,040	0,99	-
S5	30,025	-	99,903	-	2,680
S6	3,025	-	9,941	-	0,251
S7	3,097	-	10,057	-	0,288
S8	24,030	-	80,182	-	2,017
S9	-	3,017	10,013	-	0,270
S10	24,162	-	80,016	-	2,006
S11	24,045	-	80,066	-	2,006

## 3.2 Fremgangsmåter for syntese av polymer fra PEG og PolyTHF

Tabell 3.3 gir en oversikt over fremgangsmåter ved TPEG-syntesene. Den viser også hvilke opparbeidingsmetoder som ble benyttet for de ulike syntesene, temperatur, trykk og reaksjonstid.

Tabell 3.3 *Fremgangsmåte, opparbeiding, temperatur, trykk og reaksjonstid for syntesene*

Syntese	Fremgangsmåte	Opparbeiding	Trykk	T <sub>mantel</sub> (°C)	Tid (min)
S1	1	1	50	140	135
S2	1	1	50	130	125
S3	1	1	50	130	120
S4	1	2	50	130	135
S5 <sup>1)</sup>	2	2	400	125	420
S6	2	3	400	125	205
S7	2	2	400	125	140
S8 <sup>1)</sup>	2	2	400	130	370
S9	2	2	400	125	240
S10 <sup>1)</sup>	2	2	400	135	285
S11 <sup>1)</sup>	2	2	400	140	205

<sup>1)</sup> Oppskalert syntese

### 3.2.1 Fremgangsmåte 1

PolyTHF, PEG og en vandig løsning av svovelsyre (25 vekt %) ble veid inn i en tohalset rundkolbe. For å gjøre uttaket av polyTHF enklere, ble den smeltet ved at beholderen med PolyTHF ble satt i varmt vann ettermiddagen før syntesen. Kolben ble plassert i en varmemantel med røring (700 rpm). Temperaturen ble målt i varmemantelen, og med termometer både i toppen av kolben og i selve reaksjonsblandingen. En vannkjøler ble koblet på for å kondensere avdampnet vann og THF fra reaksjonsblandingen. Trykket ble satt til 50 mbar ved hjelp av en vakuumpumpe. Blandingen fikk stå ved redusert trykk i ca. 5 min før varmemantelen ble satt til 140 °C. Ved rundt 50 °C begynte det å boble av vann fra blandingen, og reaksjonstiden ble målt fra tidspunktet reaksjonsblandingen nådde 130 °C. Syntesene sto mellom 2 t og 2 t 20 min, avhengig av farge og viskositet til polymeren.

Etter fullført reaksjon ble trykket normalisert og vannkjøleren montert direkte på den tohalsede rundkolben. Vann ble tilsatt gradvis i reaksjonsblandingen, og det ble dannet en melkevit emulsjon. Temperaturen sank til 110 °C under tilsetting av vannet, og blandingen ble stående under reflux ved denne temperaturen i 1 time.

### 3.2.2 Fremgangsmåte 2

PolyTHF, PEG og svovelsyre (95–98 %) ble veid opp i ønskede mengder i en tohalset rundkolbe og plassert i samme oppsett som tidligere. Trykket ble satt til 400 mbar ved hjelp av en vakuumpumpe. Blandingen fikk stå under redusert trykk i ca. 5 min før varmemantelen ble satt til 125 °C. Oppsettet var dekket av aluminiumsfolie for å fjerne *in situ* generert THF fra reaksjonen enklere. THF ble ført gjennom vannkjøleren og fanget opp i et glassrør for å gi et mål

---

---

på hvor langt reaksjonen hadde gått. Reaksjonstiden ble målt fra det tidspunktet mantelen viste 130 °C. Reaksjonen ble avsluttet når ønsket mengde THF var samlet opp.

Etter fullført reaksjon ble trykket normalisert og vannkjøleren satt direkte på den tohalsede rundkolben. Vann ble tilsatt gradvis i reaksjonsblandingen, og det ble dannet en melkehvit emulsjon. Temperaturen sank til 110 °C under tilsetning av vannet, og blandingen ble stående under reflux ved denne temperaturen i 1 time.

### **3.2.3 Opparbeiding 1**

Blandingene ble tatt av varmemantelen og avkjølt før NaCl(s), og deretter EtOAc, ble tilsatt. Dette ble gjort for å bedre separasjon av TPEG fra vannfasen og for å få TPEG-fasen til å legge seg på øverst. Vannfasen ble tappet av, og den gjenværende fasen ble vasket med K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> og deretter NaCl (sat.aq). TPEG-fasen ble tørket med Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i ca. 5 min før EtOAc ble dekantert av, og blandingen ble avdampet på rotavapor ved ca. 5 mbar og 60 °C i underkant av 1 time.

### **3.2.4 Opparbeiding 2**

Kolben ble satt på isbad uten røring inntil et tydelig faseskille kom til syne. Vannfasen ble liggende på toppen, og denne ble dekantert av. Deretter ble THF tilsatt etterfulgt av Ca(OH)<sub>2</sub>, og kolben satt tilbake på varmemantelen til røring og oppvarming til ca. 60 °C. Mengde base ble beregnet ved å anta at all syre dekanteres av med vannfasen og at det kun er vannfasen (mL) som ikke blir dekantert av, som må nøytraliseres. pH ble kontrollert med pH-papir og eventuelt økt ved å tilsette mer base. Produktet ble filtrert gjennom en büchnertrakt og koblet på rotavaporen for avdamping av THF. Avdampingen foregikk ved ca. 5 mbar og 60 °C.

### **3.2.5 Opparbeiding 3**

Samme fremgangsmåte som i opparbeiding 2, bortsett fra at THF ble tilsatt før dekantering for å se om dette kunne hjelpe til med å få et tydeligere faseskille.

### **3.2.6 Avfarging med aktivt kull**

Deler av TPEG-prøven S8 ble rensert med aktivt kull etter fullført syntese for å fjerne farge og se om polymeren ble mer klar etter behandling. S8 (16,754 g) ble veid ut i et begerglass og tilsatt aktivt kull (0,066 g, dvs. ca. 0,4 vekt %). THF (16 mL) ble tilsatt, og blandingen fikk stå og røre i ca. 10 min. Den heterogene blandingen ble filtrert gjennom en trakt med et lag silikagel (Celite 545) dekket med et filterpapir. Ekstra THF ble tilsatt for å korte ned filtreringstiden. Filtratet ble satt på rotavaporen for avdamping av THF.

## **3.3 Syntese av polymer fra Velvetol H250 og PolyTHF (S9)**

En polymer bestående av Velvetol H250 og PolyTHF ble fremstilt ved samme fremgangsmåte som TPEG-syntesene. Fremgangsmåte 2 og opparbeiding 2 ble brukt, den eneste forskjellen fra tidligere synteser var at PEG var erstattet med Velvetol H250.

---

---

## 4 Resultater og diskusjon, syntese

### 4.1 NMR-analyser

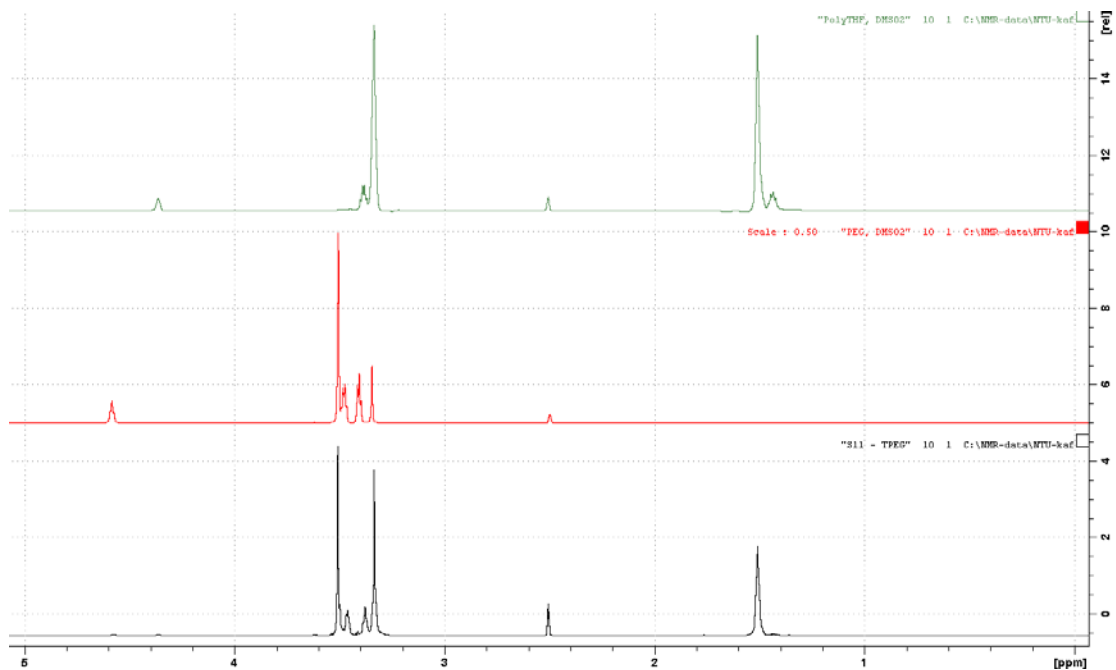
Syntesene ble analysert med <sup>1</sup>H NMR for å bestemme molar masse og forholdstall mellom mengde PEG og polyTHF. Resultatene er fremstilt i Tabell 4.1. Den viser at syntesene S7 og S11 gir ønsket forhold mellom PEG og polyTHF og befinner seg innenfor det gitte målet for molar masse. S7 og S11 er syntetisert ved fremgangsmåte 2 og opparbeiding 2, som ble den foretrukne syntesemetoden. Opparbeiding 2 inneholdt færre steg enn opparbeiding 1, og var enklere og en god del raskere å gjennomføre. Utbyttet for reaksjonene lå mellom 22,2 og 48,3 vektprosent.

Tabell 4.1 Molforhold mellom PEG og polyTHF i syntesene, molar masse og utbytte

Syntese	PEG:polyTHF	Molar masse	Utbytte (g)	Utbytte (%)
S1	59:41	2887	2,954	22,2
S2	60:40	2378	3,469	26,8
S3	48:52	2680	5,688	43,4
S4	50:50	3582	5,300	40,2
S5	46:54	1854	62,71	48,3
S6	-	-	-	-
S7	54:46	2888	4,287	33,1
S8-a	51:49	2342	40,55	38,9
S8-b	51:49	2472	-	-
S9	55:45 (*)	1785	5,709	43,8
S10	59:41	2726	33,85	32,5
S11	55:45	2928	39,23	37,7

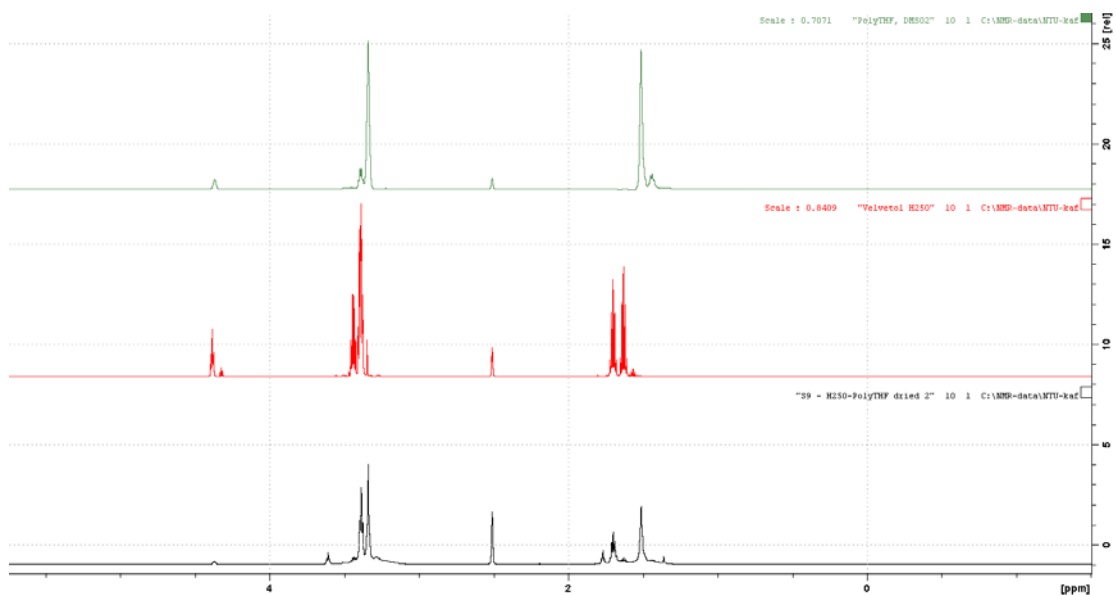
(\*) Velvetol H250:polyTHF

Molar masse og forholdstall mellom PEG og polyTHF for de ulike syntesene ble bestemt ved å sammenligne NMR-spektrene av utgangsstoffene (Vedlegg A) og produktene (Vedlegg B). Spektrene la grunnlag for antagelsene om hvilke integraler i TPEG som kommer fra henholdsvis PEG og polyTHF, og dermed også antall monomerer av hver reaktant i hver enkelt polymer. Figur 4.1 viser at toppen S11 har ved 1,50 ppm, må komme fra polyTHF, ettersom det ikke er noen topper fra PEG i dette skiftområdet. Tilsvarende kan det antas at multipletten fra 3,50–4,46 ppm stammer fra PEG-monomerer, mens multipletten fra 3,45–3,33 ppm består av begge utgangsstoffer med hovedvekt på polyTHF. For å ta bort usikkerhetsmomentet ved det sistnevnte integralet, ble signalet ved 1,50 ppm multiplisert med to og deretter brukt til å finne polyTHF-mengden. Dette ble gjort istedenfor å bruke multipletten i området 3,45–3,33 ppm.



Figur 4.1 NMR-spektre av TPEG (S11). Sort: TPEG (S11), rød: PEG, grønn: polyTHF

En tilsvarende analyse kan gjøres av NMR-spektret for syntese S9 der PEG var erstattet med Velvetol H250. Figur 4.2 viser at multipletten fra 3,61–3,04 ppm har bidrag fra både polyTHF og Velvetol H250, mens toppen rundt 1,50 ppm stammer fra polyTHF. Multipletten fra 1,77–1,70 ppm kommer fra Velvetol H250-delen av polymeren. Samme fremgangsmåte som for de øvrige TPEG-syntesene ble brukt for å regne ut molar masse og forhold mellom reaktanter i S9.



Figur 4.2 Sort: S9, rød: Velvetol H250, grønn: polyTHF

---

---

## 4.2 Reaksjonstid vs. oppsamling av THF

Mengde oppsamlet THF fra reaksjonen viste seg å være en mer hensiktsmessig indikator for å treffe spesifikasjonene til TPEG enn å bruke reaksjonstiden til dette. Syntesene basert på en fast reaksjonstid viste seg å være lite reproducerbare, ettersom små variasjoner i temperatur og katalysatormengde kunne gi store utslag på resultatet. Ved å bruke fremgangsmåte 2 og måle oppsamlet mengde THF for å se hvor langt reaksjonen hadde gått, var det lettere å sikte seg inn på riktig støkiometri og molar masse, samt å produsere resultatet.

Spesielt ved oppskaleringforsøk var det utfordrende å bruke reaksjonstiden som veiviser. Lengden på reaksjonsforløpet økte fra rundt 2 t 15 min på 13 grams skala til 6 t 15 min ved oppskalering til 104 gram, med varmemantelen satt til 125–130 °C. Økningen i reaksjonstid kan skyldes et stort avvik i temperaturen fra standard til oppskalert størrelse. Denne antakelsen ble styrket ved at S11, der temperaturen ble økt til 140 °C, hadde en reaksjonstid på kun 3 t 25 min, i motsetning til S8 hvor mantelen var satt til 130 °C og reaksjonstiden var 6 t 10 min. Produktet fra S11 viste ingen tegn på å ta skade av den økte temperaturen. Oppskaleringprosessene ga ikke mulighet til å ha et termometer i selve reaksjonsblandingen, og det var dermed ikke lett å vite nøyaktig reaksjonstemperatur. Temperaturen i reaksjonsblandingen ble istedenfor målt med et IR-termometer. Stor variasjon i reaksjonstemperatur, og muligens også katalysatorkvalitet og -mengde, påvirket reaksjonstiden i stor grad og gjorde tiden til et dårlig egnet mål på når syntesen var fullført.

## 4.3 Oppskalering

Det viste seg at opparbeiding 2 ikke kunne oppskaleres direkte for å kunne øke oppsamlet mengde THF. Forsøk på oppskalering (S5, S8, S10, S11) med henholdsvis 10x, 8x, 8x, 8x original reaktantmengde ble gjennomført. I utgangspunktet (dvs. i forsøk som ikke var oppskalert) ble 6 mL THF fanget opp etter hver syntese, så for S5 (10x) ble reaksjonen stoppet etter at nær ti ganger så mye (57 mL) THF hadde dampet av reaksjonsblandingen. Dette viste seg å gi en støkiometri som var innenfor de ønskede grensene, men produktet hadde en altfor lav molar masse (1854 g/mol). Ved neste oppskalering (8x) ble derfor en noe større mengde THF (52 mL istedenfor 48 mL) samlet opp (S8). Dette ga et PEG/polyTHF-forhold på 51/49 og en molar masse på 2342 g/mol, som også er noe lav. I forsøk S10 ble 64 mL THF samlet opp. TPEG-en hadde her en molar masse innenfor ønsket område, men det var for mye PEG i forhold til polyTHF. S11 (x8) endte så vidt innenfor på både molar masse og forholdstall og ble derfor brukt i herdeforsøk. Ved en oppskalering av syntesen fra 10 g til 80 g eller 100 g polyTHF kan altså ikke mengden avdampet THF skaleres direkte. En større mengde THF må dampe av for å få en polymer med høy nok molar masse.

## 4.4 Degradering av katalysator

Katalysatormengde og -konsentrasjon viste seg å være viktige variable for reaksjonsforløpet. I utgangspunktet ble en løsning av 25 % svovelsyre brukt, men etter å ha blandet en ny

---

---

katalysatorløsning for syntese S3 var det tydelig at forskjellen mellom å bruke en nyblandet eller eldre katalysatorløsning (som ble benyttet i syntese S2) kunne være betydelig. Av den grunn ble svovelsyre (95–98 %) benyttet fra og med syntese S5.

#### 4.5 Opparbeiding

Tre ulike opparbeidingsmetoder ble testet, og opparbeiding 2 ble pekt ut som den enkleste. I opparbeiding 2 kan vannfasen (toppfasen) enkelt dekanteres av før polymerfasen nøytraliseres og deretter filtreres. For å gjøre filtreringsprosessen mer effektiv, ble THF tilsatt for å fortynne polymerfasen [10]. THF kan enkelt dampes av. Denne fremgangsmåten gikk raskere enn opparbeiding 1, hvor langt flere steg er involvert, og var lettest å oppskalere. Opparbeiding 3, tilsetning av THF før dekantering, gjorde det vanskeligere å separere fasene, og ble derfor kun benyttet for S6.

#### 4.6 Viskositetsmålinger

Viskositetsmålinger ble gjennomført på reometer av TPEG-produktene for å se om det fantes en sammenheng mellom molar masse og viskositet. Tabell 4.2 viser at S4, TPEG-en med høyest molar masse, som forventet er mest viskøs, men utenom dette er det vanskelig å finne en trend. S9 skiller seg også ut med høy viskositet, men denne kan ikke sammenlignes direkte med de andre prøvene, ettersom den er syntetisert fra Velvetol H250 istedenfor PEG.

Tabell 4.2. Sammenligning mellom molar masse av synteseprodukter og deres viskositet

Prøve	Molar masse (g/mol)	Kompleks viskositet (Pa·s)
S3	2680	0,70
S4	3582	1,1
S5	1854	0,40
S7	2888	0,63
S8	2342	0,049
S8-b	2472	0,043
S9	1785	1,1
S10	2726	0,56
S11	2928	0,035

#### 4.7 Glassovergangstemperatur

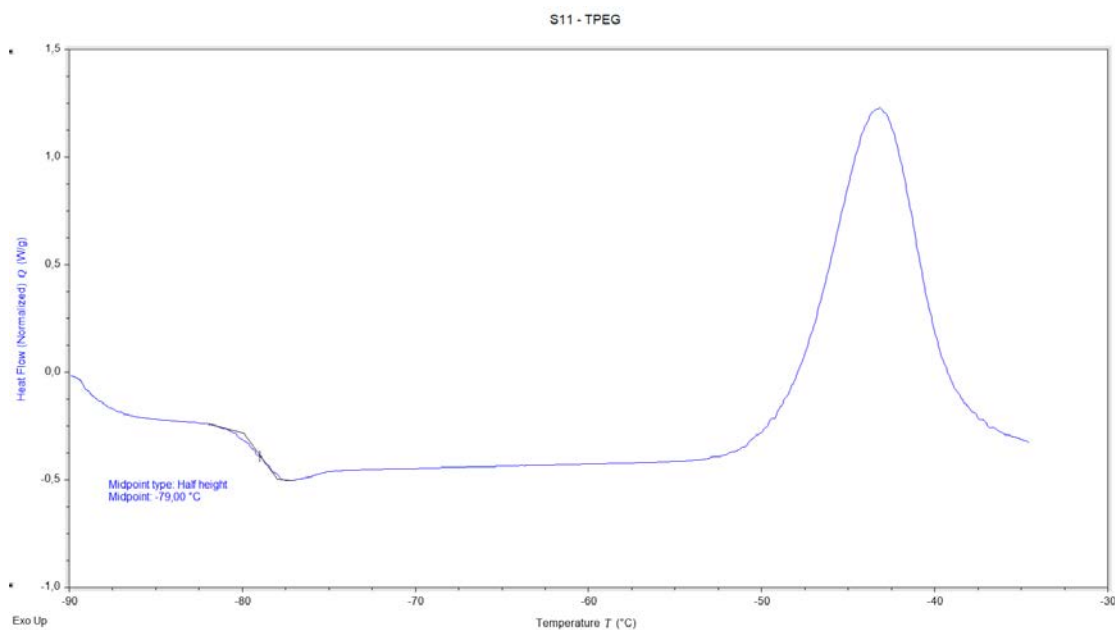
Glassovergangstemperaturen ( $T_g$ ) ble målt for TPEG-prøvene for å se om verdiene var i nærheten av  $T_g$  for TPEG<sub>std</sub>. Fra Tabell 4.3 kan det ses at  $T_g$  for prøvene lå mellom  $-80,6$  °C og  $-73,7$  °C, mens  $T_g$  for TPEG<sub>std</sub> er  $-75,7$  °C. Disse resultatene er rimelige, ettersom både vekt og sammensetning varierer litt mellom de ulike prøvene, noe som vil påvirke  $T_g$ . S11, prøven som er brukt i herdereaksjonene, har et  $T_g$ -punkt ca.  $2$  °C høyere enn TPEG<sub>std</sub>. Prøven med

Velvetol H250 hadde lavest  $T_g$ -punkt ( $-82,1\text{ }^\circ\text{C}$ ), noe som samsvarer godt med  $T_g$ -punktet til Velvetol H250.

Tabell 4.3.  $T_g$ -punkter for syntesene, målt med DSC

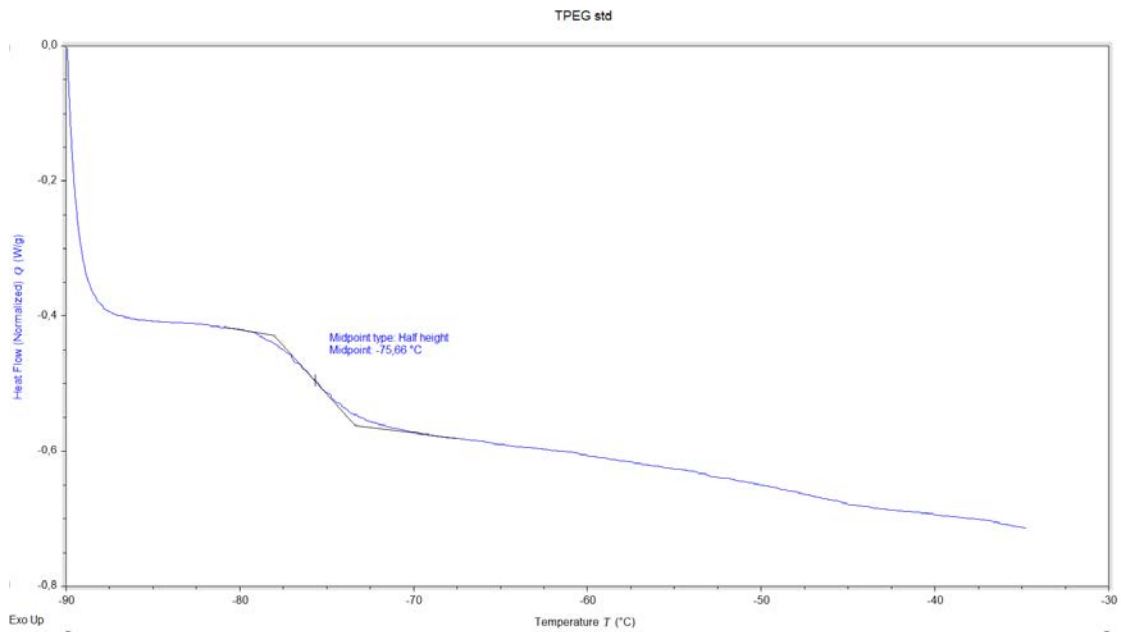
Prøve	$T_g$ (DSC) ( $^\circ\text{C}$ )
TPEG <sub>std</sub>	-75,7
Velvetol H250	-82,0
S3	-73,7
S4	-79,1
S5	-79,3
S7	-79,5
S8	-80,0
S8-b	-80,6
S9	-82,1
S10	-78,4
S11	-73,7

Fra Figur 4.3 og Figur 4.4 kan det ses at det endoterme signalet ved ca.  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  tilsvarende  $T_g$ -punktet. Spektret for S11 sammenfaller godt med TPEG<sub>std</sub> dersom en ser bort fra den eksoterme reaksjonen som gir en topp ved høyere temperaturer. Denne toppen finnes i DSC-kurvene for alle syntetiserte prøver.



Figur 4.3 DSC-kurve for den syntetiserte TPEG-prøven S11





Figur 4.4 DSC-kurve for TPEG<sub>std</sub>

#### 4.8 Termogravimetrisk analyse (TGA)

TGA-målinger ble gjort på S11 og TPEG<sub>std</sub>. Dette ble i hovedsak utført for å se om stoffene inneholdt vann eller andre flyktige urenheter. Det ble gjort målinger på kun to prøver ettersom likheten i grafene gir en indikasjon på hvordan resten vil se ut. Kurvene samsvarer med dekomponering i ett trinn ved 205–379 °C for TPEG<sub>std</sub> (massetap 96,1 %) og dekomponering ved 215–387 °C for S11 (massetap 97,4 %). Det er ingen tegn på urenheter. TGA-kurvene er gjengitt i Vedlegg C.

#### 4.9 Avfarging med aktivt kull

Etter avfarging med aktivt kull ble S8-b-løsningen mindre gul og mer klar. Utenom fargeendring ser egenskapene til produktet ut til å endre seg lite. S8-a og S8-b er veldig like når det gjelder  $T_g$ , viskositet og molar masse.

## 5 Eksperimentelt, herdeforsøk

### 5.1 Kjemikalier

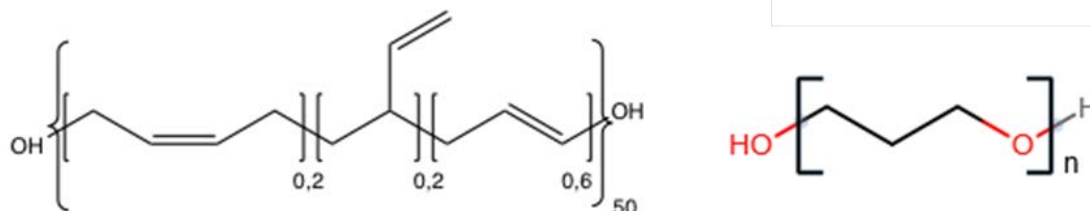
#### 5.1.1 Prepolymerer

Prepolymerene HTPB, TPEG<sub>std</sub>, TPEG fra syntese, Velvetol H2700 og Velvetol H2000 ble brukt i forsøkene. Data for disse er gitt i Tabell 5.1, og strukturene er vist i Figur 1.1 (TPEG) og Figur 5.1 (HTPB og Velvetol).

Tabell 5.1 Oversikt over prepolymerer brukt i fremstilling av polymermatriser

Prepolymer	Forkortelse	Lot nr.	Produsent	Molar masse (g/mol)	OH-innhold (g/ekv. OH)
Hydroksylterminert polybutadien	HTPB	PP14011801	Cray Valley	2800	1136,36
Polyetylenglykol kopolymer	TPEG <sub>std</sub>		ATK	≈3000*	1500
TPEG fra syntese S11	S11			≈2800	1400
Polypropandiol Velvetol H2700	H2700	DAFA 006255	Allessa	2700	1350
Polypropandiol Velvetol H2000	H2000	DAFA 281825	Allessa	2000	1000

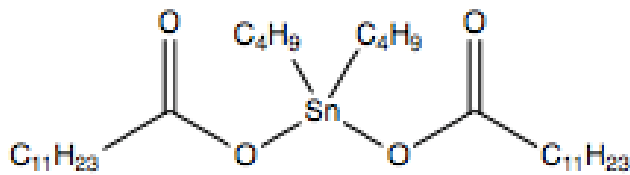
\*Den nøyaktige molare massen var ikke kjent, så 3000 g/mol ble brukt i beregningene.



Figur 5.1. Struktur til HTPB (til venstre, hentet fra [5]), og Velvetol H2000/H2700 (til høyre)

#### 5.1.2 Katalysator

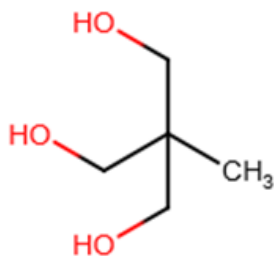
Alle prøvene bortsett fra H5 ble tilsatt katalysatoren dibutyltindilaurat (DBTDL) fra Merck (zur Analyse), for å øke herdehastigheten. Denne katalysatoren trengs i svært små mengder, så for hver prepolymer ble det laget en 1 % løsning av DBTDL i prepolymer. Løsningene ble oppbevart i kjøleskap og brukt i alle forsøkene. En typisk konsentrasjon var 100 ppm DBTDL i polymerblandningene. Figur 5.2 viser strukturen til katalysatoren.



Figur 5.2 Struktur til DBTDL, hentet fra [5]

### 5.1.3 Kryssbinder

TPEG og Velvetol er dioler, og IPDI er en diisocyanat. Reaksjon mellom disse vil dermed gi lineære polyuretaner, og disse vil ikke danne kryssbindinger, dvs, ikke herde. Trimetylolpropan (TMP), lot.nr. BCBW1398 fra Sigma-Aldrich, ble derfor brukt som kryssbinder for å øke antall bindinger mellom herder og prepolymer og danne en kryssbundet polymermatrise. Strukturen til TMP er gitt i Figur 5.3.



Figur 5.3 Struktur til TMP

## 5.2 Fremstilling av polymermatriser

### 5.2.1 Løselighet av TMP i prepolymer

Miksing av TMP i prepolymer ble gjort før herdeforsøkene ble utført. TMP i fast form ble veid ut og knust til mindre partikler. Pulveret ble rørt inn i den flytende prepolymeren i ca. 2 min ved romtemperatur og deretter satt inn i varmeskap ved 60 °C. Etter at TMP hadde smeltet ble prøven tatt ut av varmeskapet, mikset i 2 min og satt tilbake igjen for å få best mulig oppløsning av kryssbinder i prepolymeren.

### 5.2.2 Fremgangsmåte ved tillaging av prøver

Alle reaktantene ble tatt ut av kjøle- eller varmeskap og satt til temperering (romtemperatur) før blanding. Polymermatrisene ble laget ved å veie inn prepolymer (med eller uten løst TMP), herder og katalysator i et begerglass og blande godt i ca. 2 min med glasstav. Prøven ble lagt på FTIR-instrumentet og reometeret med glasstav. Deretter ble resten av blandingen overført til et engangsveieskip i plast eller en form laget av aluminiumsfolie, og herdet i varmeskap ved 60 °C.

Prøvene er navnsatt med H og et løpenummer, og sammensetningene er gitt i Tabell 5.2. Mengden av de ulike reaktantene er beregnet ut fra et c/p-forhold<sup>1</sup> på 1. I prøvene med TMP er det beregnet at halvparten av hydroksylgruppene kommer fra prepolymeren og halvparten fra TMP. Det gir et vektforhold mellom TMP og prepolymer på ca. 1:30. Konsentrasjonen av katalysatoren (DBTDL) i ppm finnes ved å multiplisere verdiene i tabellens siste kolonne med 100.

Tabell 5.2 *Sammensetning av herdeprøver. Verdiene (bortsett fra c/p) er i vekt %.*

Prøve	c/p	HTPB	TPEG <sub>std</sub>	S11	H2700	H2000	IPDI	N100	TMP	DBTDL-løsning
H1	1	84,4	-	-	-	-	-	14,4	-	1,2
H2	1,01	90,0	-	-	-	-	9,0	-	-	1,0
H3	1	-	87,7	-	-	-	-	11,3	-	1,0
H4	1,02	-	92,0	-	-	-	7,0	-	-	1,0
H5	0,94	-	93,5	-	-	-	6,5	-	-	-
H6-a*	0,53	-	91	-	-	-	7,6	-	3	1,6
H6-b	1,13	-	80,3	-	-	-	14,5	-	2,7	2,4
H7-a*	0,44	-	-	-	89,4	-	6,6	-	3	1,0
H7-b	0,98	-	-	-	82,7	-	13,6	-	2,8	0,9
H8	1,60	-	-	-	80,6	-	-	18,4	-	1,0
H9	1,00	-	-	82,5	-	-	13,6	-	2,8	1,0
H10	0,98	-	-	87,2	-	-	-	11,8	-	1,0
H11-a*	0,40	-	-	-	-	89,2	6,9	-	2,8	1,1
H11-b	1,00	-	-	-	-	80,8	15,5	-	2,6	1,1
H12	0,99	-	-	-	-	83,0	-	15,9	-	1,1

\* Ved en feil inneholdt H6-a, H7-a og H11-a for lite isocyanat, og de herdet derfor ikke. Nye prøver (H6-b, H7-b og H11-b) ble derfor laget.

### 5.2.3 Reaktivitetstest av hydroksylgrupper i TPEG og TMP

De første blandningene som inneholdt TMP som kryssbinder var fortsatt flytende etter at all herder var brukt opp (sjekket med FTIR). Derfor ble det utført noen forsøk for å undersøke reaktiviteten til hydroksylgruppene i TMP i forhold til hydroksylgruppene i TPEG. Det ble laget seks prøver der IPDI ble blandet med enten TPEG<sub>std</sub> eller TMP med ulike c/p-forhold.

Sammensetningen av prøvene er gitt i Tabell 5.3. Blandingene med TMP sto i varmeskap ved 60 °C i ca. 2 t for å løse opp TMP før de ble mikset og satt tilbake i varmeskap. Blandingene med TPEG ble satt rett i varmeskap etter miksing, og alle prøvene sto i varmeskap til neste dag. Deretter ble det tatt opp et FTIR-spekter av hver prøve.

<sup>1</sup> c/p er en betegnelse på det molare forholdet mellom herder (c) og polymer (p), i dette tilfellet molforholdet mellom isocyanat- og hydroksylgrupper.

Tabell 5.3 Sammensetninger av prøver i reaktivitetstest

Prøve	c/p	IPDI (vekt %)	TMP (vekt %)	TPEG <sub>std</sub> (vekt %)
TMP1	0,82	67,2	32,8	-
TMP2	1,03	71,9	28,1	-
TMP3	1,10	73,3	26,7	-
TPEG1	0,78	5,4	-	94,6
TPEG2	1,07	7,3	-	92,7
TPEG3	1,25	8,5	-	91,5

## 6 Resultater og diskusjon, herdeforsøk

Tabell 6.1 viser en oversikt over analysemetoder brukt på de ulike prøvene.

Tabell 6.1 Oversikt over analysemetoder brukt på hver prøve

Prøve	FTIR	Shore A	Reometer	DSC	DMA	TGA
H1	X	X		X	X	X
H2	X	X	X	X	X	X
H3	X	X	X	X	X	X
H4	X		X			
H5	Kun ett spekter, tatt opp etter 1 døgn					
H6-a	X		X			
H6-b	X	X	X	X	X	
H7-a	X		X			
H7-b		X	X	X	X	
H8	X	X	X	X	X	
H9	X	X	X	X		
H10	X	X	X	X		
H11-a	X		X			
H11-b	X	X	X	X	X	X
H12	X		X			

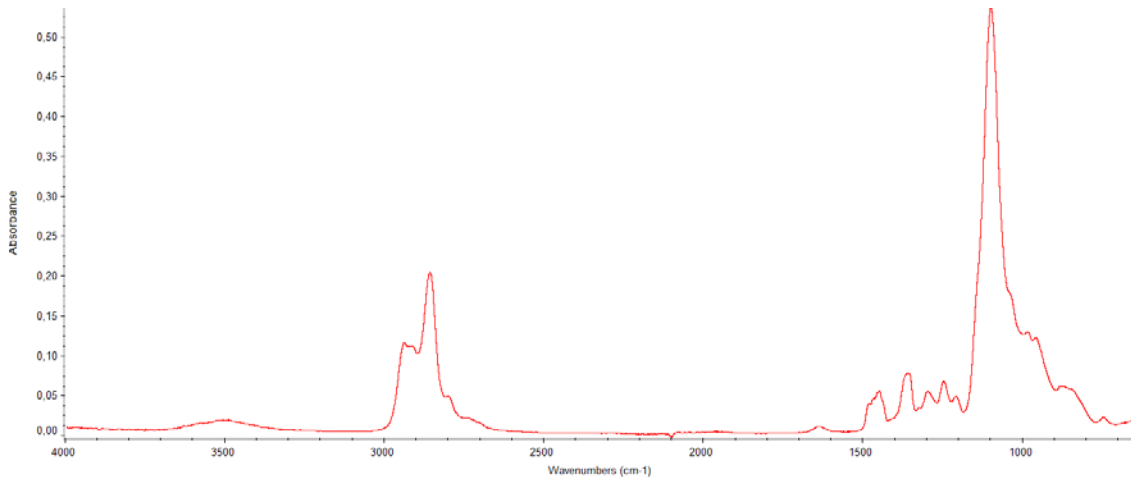
### 6.1 Løselighet av TMP i prepolymer

TMP ble løst i TPEG<sub>std</sub>, Velvetol H2000 eller Velvetol H2700 i et vektforhold med 50:50 hydroksylgrupper fra prepolymer og kryssbinder. I alle tilfeller så kryssbinderen ut til å løse seg ved 60 °C og deretter forbli løst ved romtemperatur, selv etter å ha stått i flere dager.

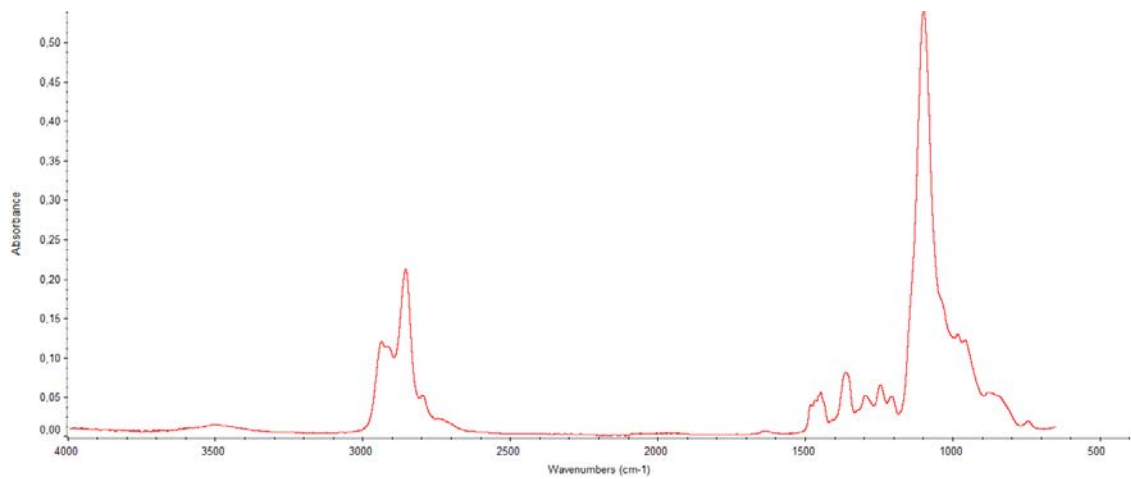
---

## 6.2 Karakterisering av utgangsstoffer

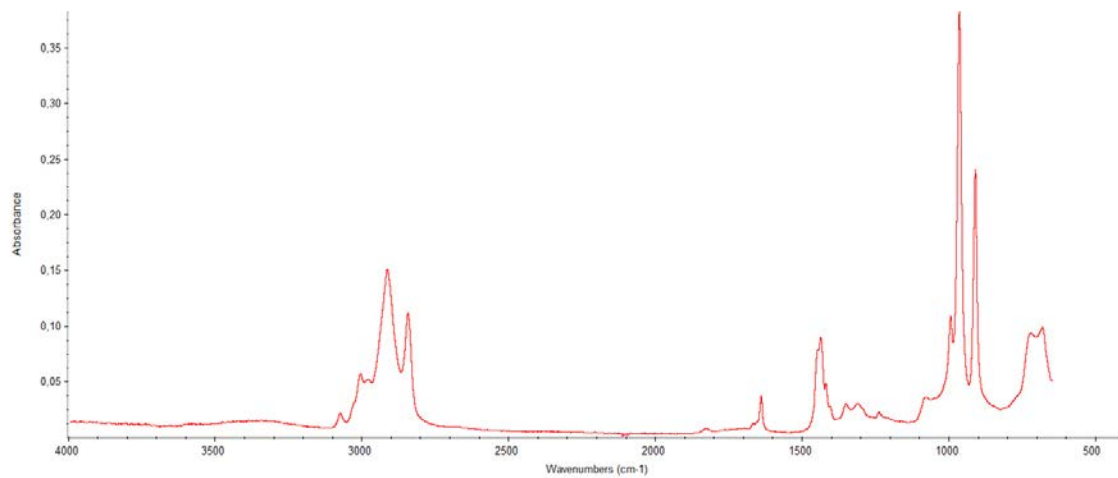
Det ble tatt opp FTIR-spektre av S11 (TPEG), TPEG<sub>std</sub>, HTPB, IPDI, N100 og TMP. Disse er vist i henholdsvis Figur 6.1, Figur 6.2, Figur 6.3, Figur 6.4, Figur 6.5 og Figur 6.6.



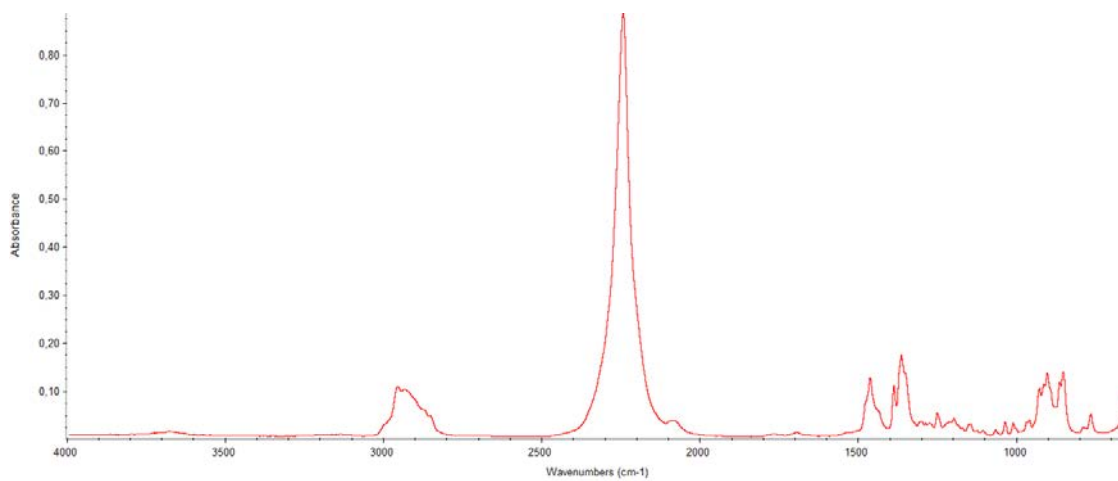
Figur 6.1 FTIR-spekter av den syntetiserte TPEG-prøven S11



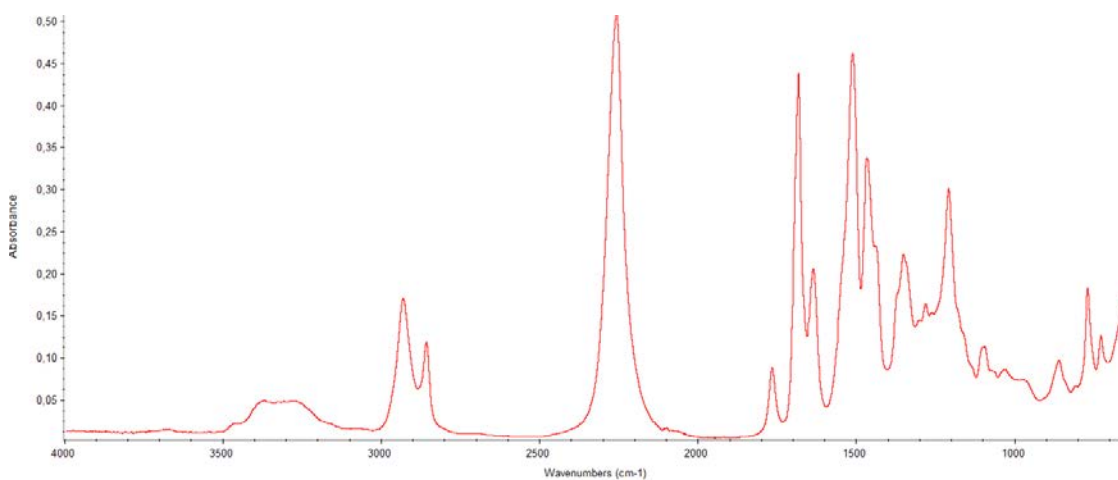
Figur 6.2 FTIR-spekter av TPEG<sub>std</sub>



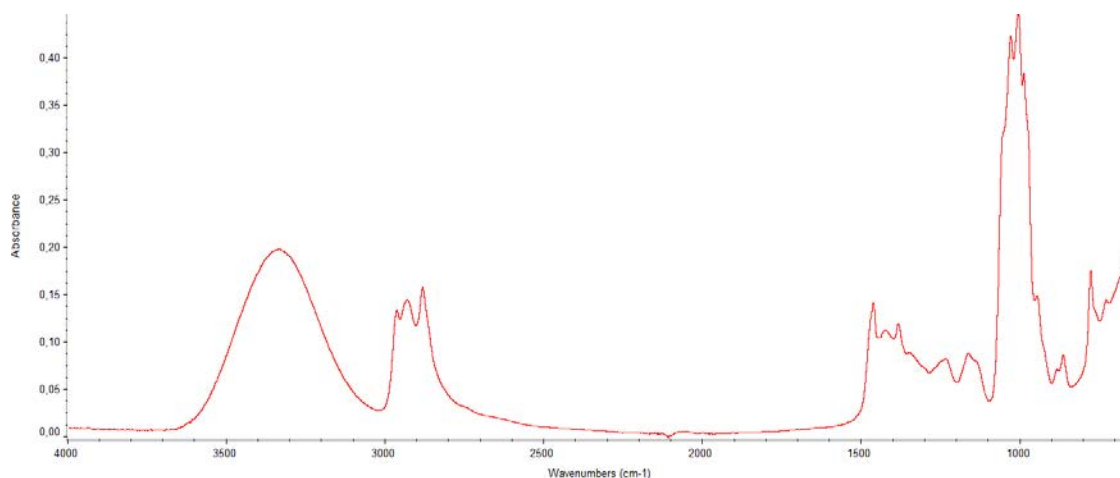
Figur 6.3 FTIR-spekter av HTPB



Figur 6.4 FTIR-spekter av IPDI



Figur 6.5 FTIR-spekter av N100



Figur 6.6 FTIR-spekter av TMP

Herderne IPDI og N100 har begge tydelige isocyanatbånd i FTIR-spektrene. Dette båndet ligger typisk ved bølgetall  $2275\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$  [11]. Dette stemmer bra for begge herderne: IPDI har maksimum av isocyanatbåndet ved  $2243\text{ cm}^{-1}$ , N100 ved  $2257\text{ cm}^{-1}$ . Isocyanatbåndet er viktig for å kunne følge herdeprosessen. Etter hvert som prøven herder vil isocyanat reagere med hydroksylgrupper fra prepolymeren, og isocyanatbåndet vil gradvis forsvinne. I tillegg vil flere uretanbånd komme til syne i spektret.

Prepolymerene HTPB og TPEG og kryssbinderen TMP inneholder ikke isocyanatgrupper, og spektrene viser som forventet heller ikke noe isocyanatbånd.

Spektrene fra TPEG viser sterk absorpsjon ved ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Dette stemmer godt med C-O eterstrekk, som skal ligge i området  $1150\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$  [11].

### 6.3 Visuell inspeksjon av herdede prøver

Tabell 6.2 inneholder beskrivelser av utseendet til hver enkelt prøve. Bortsett fra den HTPB-baserte prøven (H1) ble prøvene herdet med N100 (H3, H8, H10 og H12) hvite, de andre ble gjennomsiktige. Prøvene basert på den syntetiserte TPEG-prøven S11 og HTPB ble mer gulaktige enn de andre. S11 var noe gulere i fargen enn de andre prepolymerene. H4 og H5 ble herdet med IPDI uten kryssbinder, og disse herdet ikke. Resten av prøvene som ikke herdet hadde til felles at c/p var et godt stykke under 1. Det ble dermed altfor lite herder i forhold til prepolymer. Det ble laget nye prøver med  $c/p \approx 1$ , og alle disse herdet.

Den mest fremtredende observasjonen var at en del av prøvene inneholdt en del bobler. Dette er ikke ønskelig, da det gjør det herdede produktet mykere. Det er flere mulige forklaringer på fenomenet. Boblene kan være et resultat av at luft har blitt inkorporert i blandingen ved miksing av prøvene. Når blandingen begynner å herde, kan luftbobler bli «fanget». En annen mulighet er at utgangsstoffene inneholder fuktighet. Spesielt isocyanater har lett for å trekke til seg vann fra luften. Fuktighet i prøven kan føre til uønsket gassdannende ( $\text{CO}_2$ ) når prøven herder.



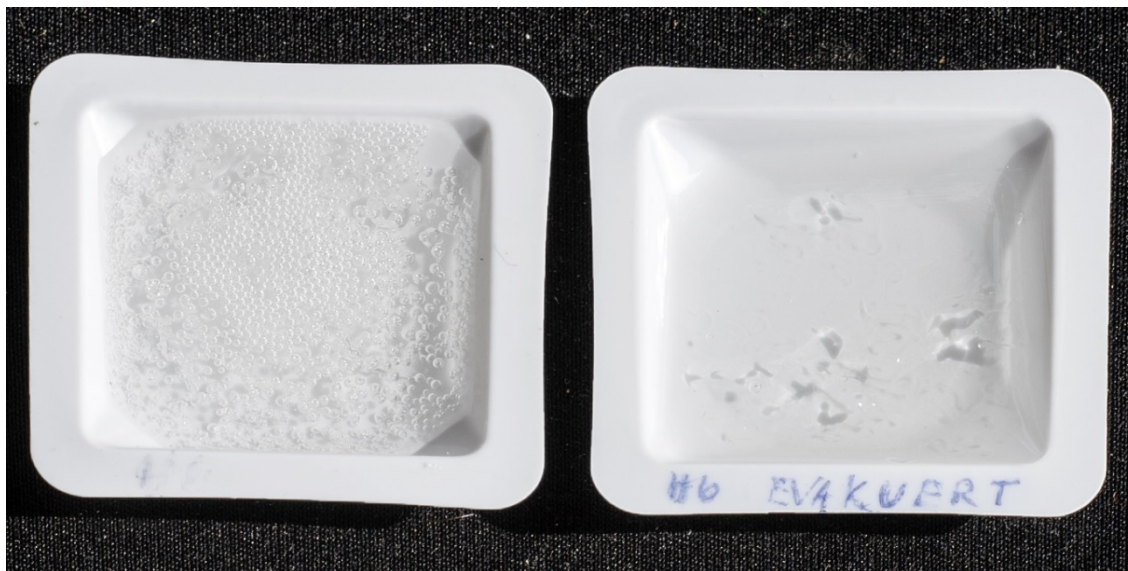
Tabell 6.2 Oversikt over prøvenes utseende

Prøve	Sammensetning	Farge	Konsistens	Bobleinnhold
H1	HTPB/N100	Svakt gulaktig	Fast	Uten bobler
H2	HTPB/IPDI	Gul, gjennomsiktig	Fast	Uten bobler
H3	TPEG <sub>std</sub> /N100	Hvit	Fast	Mange bittesmå bobler jevnt fordelt i hele prøven
H4	TPEG <sub>std</sub> /IPDI		Herdet ikke	
H5	TPEG <sub>std</sub> /IPDI, ukatalysert		Herdet ikke	
H6-a	TPEG <sub>std</sub> /IPDI/TMP, c/p=0,53		Herdet ikke	
H6-b	TPEG <sub>std</sub> /IPDI/TMP	Klar, gjennomsiktig	Herdet, klissete på undersiden	Store bobler gjennom hele prøven, ca. 3–6 mm i diameter
H7-a	H2700/IPDI/TMP, c/p=0,44		Herdet ikke	
H7-b	H2700/IPDI/TMP	Klar, gjennomsiktig	Herdet	Enkelte bobler, ca. 1–4 mm i diameter
H8	H2700/N100	Hvit	Herdet	Mange store bobler gjennom hele prøven, ca. 4-5 mm i diameter
H9	TPEG S11/IPDI/TMP	Gulaktig, gjennomsiktig	Fast, men for myk og elastisk til å få ut av formen	Noen små bobler langs kanten nær overflaten
H10	TPEG S11/N100	Gulaktig hvit	Myk, men herdet	Mange store bobler, ca. 4–5 mm i diameter
H11-a	H2000/IPDI/TMP, c/p=0,40		Herdet ikke	
H11-b	H2000/IPDI/TMP	Klar, gjennomsiktig	Herdet	Enkelte bobler, ca. 2–3 mm i diameter
H12	H2000/N100	Hvit	Fast, men klissete ved berøring på oversiden	Små bobler gjennom hele prøven

For å undersøke hvordan man kan unngå bobler ble en ny prøve med samme sammensetning som H6-b mikset. Blandingen ble fordelt på to små veieskip i plast. Den ene prøven ble herdet som tidligere, mens den andre ble plassert i varmeskap (60 °C) i noen minutter ved ca. 50 mbar. Deretter ble også den satt til herding. Resultatet etter ett døgn er vist i Figur 6.7. Her kan man tydelig se at den evakuerte prøven inneholder betydelig færre bobler enn den som ikke ble evakuert. Hardheten etter to døgn var også høyere for den evakuerte prøven. Gjennomsnitt av tre

---

målinger ga en Shore A-verdi på 27 for den ikke-evakuerte prøven og 38 for den evakuerte. Ved videre arbeid anbefales derfor evakuering av prøvene før herding.



Figur 6.7 Effekt av evakuering før herding. Evakuert prøve til høyre.

#### 6.4 Reaktivitetstest av hydroksylgrupper i TPEG og TMP

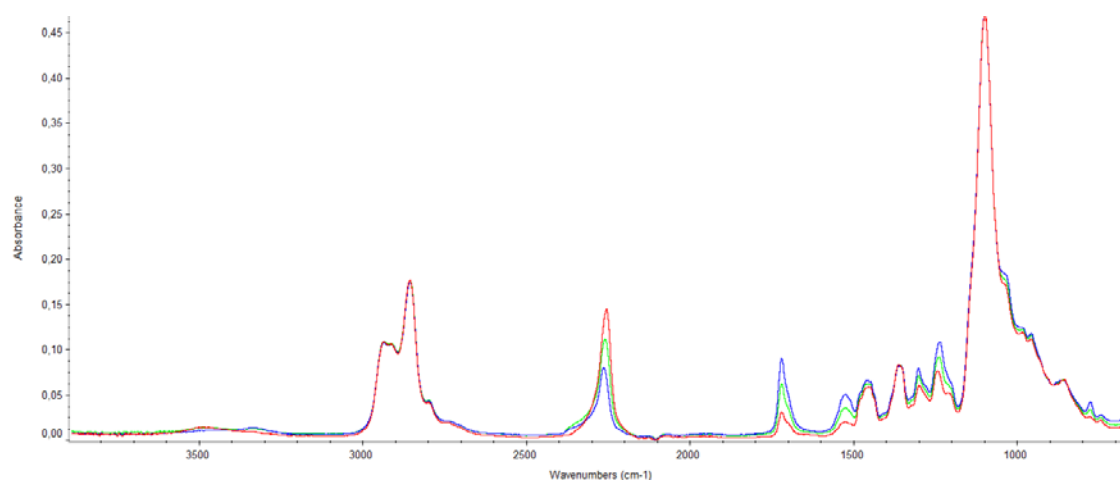
Prøvene TPEG1, TPEG2 og TPEG3 reagerte alle med herder. FTIR-spektrene (Vedlegg D) viste at all isocyanat var brukt opp dagen etter for TPEG1 og TPEG2, mens noe isocyanat fremdeles var igjen i TPEG3. TPEG3 hadde et c/p-forhold på over 1, så dette var som forventet. Ingen av disse prøvene hadde naturligvis herdet, siden både TPEG og IPDI er difunksjonelle. Altså blir det ikke dannet noe tredimensjonalt nettverk.

Forsøket var vanskeligere å få til med TMP og IPDI fordi TMP er i fast form. For å få løst TMP i IPDI ble prøvene satt i varmeskap ved 60 °C, som også er herdetemperaturen. Etter ca. 2 t var TMP-krystallene borte, men blandingen var ikke homogen. Den seige, geleaktige fasen på bunnen lot seg ikke blande med den flytende fasen på toppen. Dette kan enten tyde på at TMP ikke er godt nok løselig i IPDI i så store mengder, eller at herdingen hadde begynt før TMP var fullstendig løst. På grunn av de inhomogene blandingene er FTIR-spektrene og reometer-målingene upålitelige. FTIR-spektrene for alle prøvene er vist i Vedlegg D.

Etter tre døgn i varmeskap ved 60 °C hadde alle prøvene med TMP herdet fullstendig, mens prøvene med TPEG fortsatt var flytende. Dette bekrefter at IPDI danner en nettverksstruktur med den trifunksjonelle TMP, men ikke med den difunksjonelle TPEG, selv om en eventuell forskjell i reaksjonshastighet var vanskelig å måle i dette forsøket. Alle TMP-prøvene var ruglete og ujevne i overflaten. Det var ikke så lett å se om dette skyldtes luftbobler eller noe annet.

## 6.5 Analyse med FTIR

FTIR-spektrene som ble tatt opp under herdingen, viste alle samme tendens. Isocyanatbåndet ved ca.  $2250\text{ cm}^{-1}$  minker i intensitet med tiden, noe som betyr at NCO-gruppene til herderen reagerer. Isocyanatbåndet ble for alle prøvene helt borte før målingene ble avsluttet. Flere bånd vokser frem som følge av at uretanbindinger dannes. Dette ses tydelig i båndet ved ca.  $1720\text{ cm}^{-1}$ , som stemmer godt overens med C=O-strekk [11]. Flere delvis overlappende bånd i området rundt  $2900\text{ cm}^{-1}$  stammer fra CH-strekk, og fordi alkylgruppene ikke endres under herdingen, holder disse seg konstante gjennom hele herdeforløpet. Figur 6.8 viser absorbansspektre av H9 ved tre herdetider. Spektrene for resten av prøvene er gitt i Vedlegg D.

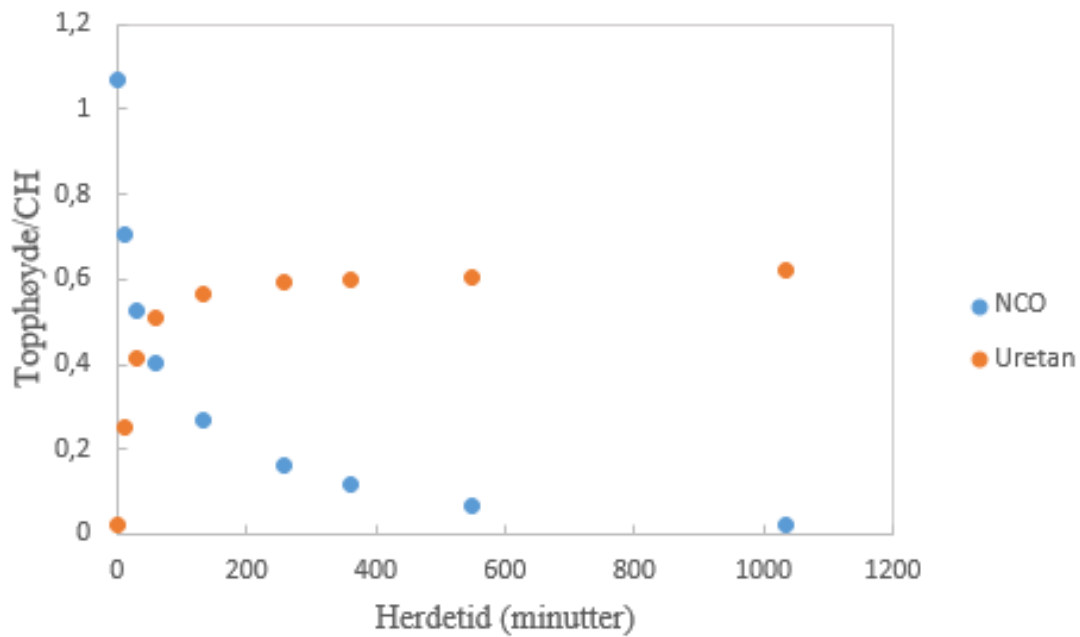


Figur 6.8 FTIR-spekter av H9 (S11, IPDI, TMP). Rød kurve ved 6 min, grønn kurve ved 8 min og blå kurve ved 47 min.

## 6.6 Herdeforløp

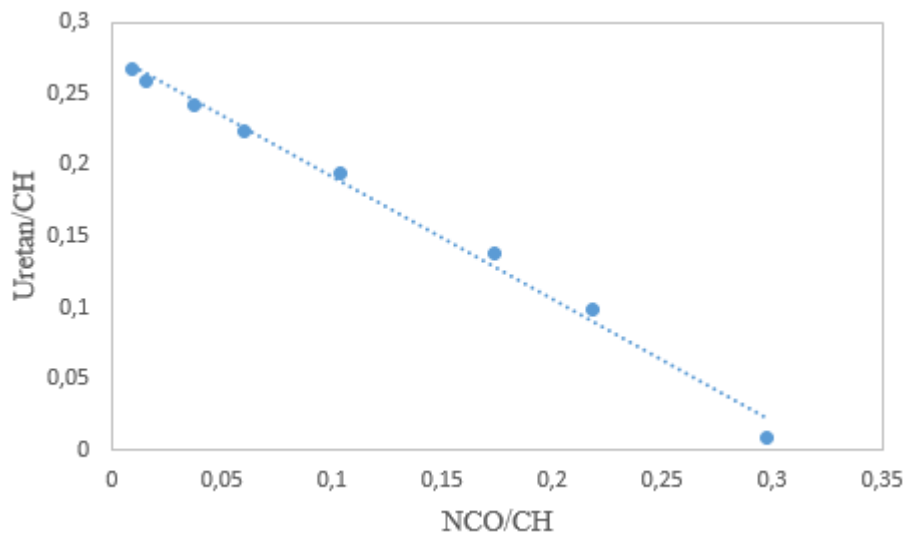
Topp høyden av isocyanatbåndet ved ca.  $2250\text{ cm}^{-1}$  og uretanbåndet ved ca.  $1720\text{ cm}^{-1}$  ble brukt som mål på konsentrasjonen av henholdsvis isocyanatgrupper og dannet polyuretan. Dette kunne gjøres fordi absorpsjonen er proporsjonal med absorbanse (Beer-Lamberts lov). CH-båndet ved ca.  $2900\text{ cm}^{-1}$  ble brukt som intern standard.

Figur 6.9 viser plott av konsentrasjonen av isocyanatgrupper og uretanbindinger som funksjon av herdetid for H9. I begynnelsen skjer det en kraftig reduksjon av isocyanatgrupper og tilsvarende økning av uretanbindinger. Begge kurvene flater ut etter hvert. Det tyder på at all isocyanat er brukt opp og herdingsreaksjonen er fullført. Alle prøvene viste et tilsvarende herdeforløp, men tiden det tok var forskjellig. Isocyanatbåndet i prøve H1, som besto av HTPB og N100, økte tilsynelatende i begynnelsen før det begynte å avta. Konsentrasjonen av isocyanat kan ikke øke i dette systemet, så effekten skyldes antakelig at N100 ikke er fullstendig løselig i HTPB. Dermed fase-separerer blandingen, og isocyanaten, som er den tyngste fasen, synker ned mot diamantperlen på FTIR-instrumentet. Denne effekten ble ikke observert i de andre prøvene.



Figur 6.9 Herdeforløp for H9

For å sjekke om andre reaksjoner enn dannelsen av polyuretan fant sted, ble topphøyden av uretanbåndet plottet mot topphøyden av isocyanat-båndet. Hvis ingen bireaksjoner inntreffer, vil like mange isocyanatgrupper forbrukes som det dannes uretanbindinger, og resultatet vil være en rett linje. Et slikt plott for H10 er vist i Figur 6.10.



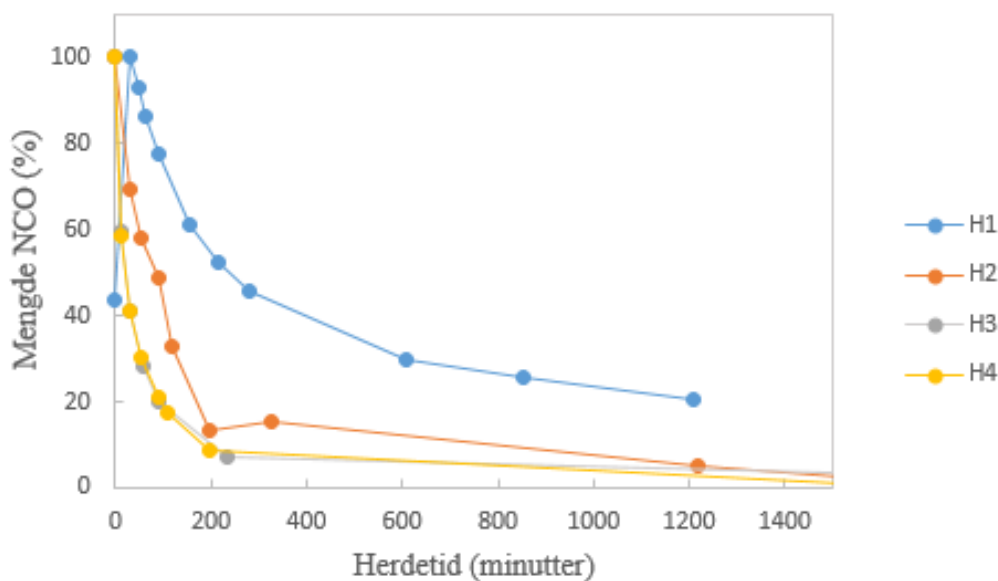
Figur 6.10 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd

---

Her danner punktene en tilnærmet rett linje, og dette bekrefter at det hovedsakelig er polyuretanreaksjonen som finner sted. Det samme kunne observeres for prøvene H3, H4, H6-a og H7-a. For de andre prøvene var sammenhengen lineær i begynnelsen (til høyre i plottet), men ikke mot slutten av herdingen. Dette kan bety at det skjer bireaksjoner. Det er også sannsynlig at diffusjonseffekter blir viktigere etter hvert. Viskositeten øker gjennom herdeforløpet, og det blir vanskeligere for isocyanat- og hydroksylgrupper å finne hverandre. Dermed øker sannsynligheten for andre reaksjoner, for eksempel kan isocyanat reagere med vann eller med seg selv. Prøvene H6-a og H6-b inneholder de samme komponentene, men i ulike mengdeforhold. H6-a viser en lineær sammenheng mellom forbruk isocyanat og dannelse av uretanbindinger. Imidlertid var c/p veldig lav for denne prøven, og den var fremdeles flytende da isocyanaten var brukt opp. H6-b, med c/p lik 1, viste derimot ikke denne lineariteten gjennom hele herdeforløpet. Dette stemmer overens med at diffusjonseffekter blir mer fremtredende etter hvert som prøven herder. Samtlige plott av herdeforløp er gitt i Vedlegg E.

## 6.7 Halveringstid for isocyanat

Halveringstiden til isocyanaten kan i visse tilfeller brukes som et mål på hvor rask herdingsprosessen er. Halveringstiden ble funnet ved å plote prosentvis mengde isocyanatgrupper i forhold til mengden isocyanatgrupper ved første måling som en funksjon av herdetiden for de ulike prøvene. Slike plott for et utvalg prøver er vist i Figur 6.11. Det gikk noen minutter fra miksing til første spekter ble tatt opp, så denne metoden gir ikke den reelle, kvantitative halveringstiden. Det varierte også litt mellom prøvene hvor lang tid det tok fra miksing til blandingen ble påført FTIR-instrumentet. Likevel antas halveringstiden å være et greit kvalitativt mål for å kunne sammenligne herdetiden til de ulike prøvene, ikke minst med tanke på at miksing ble utført ved romtemperatur, mens herdingen var ved 60 °C.



Figur 6.11 Mengde NCO som funksjon av herdetiden

Ut fra den beregnede halveringstiden (Tabell 6.3) ser det ut til at de HTPB-baserte prøvene herdet mye langsommere enn prøvene basert på andre prepolymere. Dette ses også tydelig i Figur 6.11, som viser konsentrasjonen av isocyanatgrupper i prosent av startkonsentrasjonen for prøvene H1, H2, H3 og H4. Spesielt H1 har veldig lang herdetid, men dette kan også være et resultat av den dårlige blandbarheten av HTPB og N100. Hvis N100 har sunket ned mot diamantperlen, er ikke konsentrasjonen av isocyanat den samme gjennom hele prøven, og den benyttede metoden for å finne halveringstid fungerer dårlig.

Tabell 6.3 Halveringstid for NCO

Prøve	Sammensetning	c/p	Halveringstid NCO (min)
H1	HTPB/N100	1,00	235
H2	HTPB/IPDI	1,01	87
H3	TPEG <sub>std</sub> /N100	1,00	21
H4	TPEG <sub>std</sub> /IPDI	1,02	21
H6-a	TPEG <sub>std</sub> /IPDI/TMP	0,53	24
H6-b	TPEG <sub>std</sub> /IPDI/TMP	1,13	36
H7-a	H2700/IPDI/TMP	0,44	11
H8	H2700/N100	1,60	45
H9	S11/IPDI/TMP	1,00	28
H10	S11/N100	0,98	24
H11-a	H2000/IPDI/TMP	0,40	14
H11-b	H2000/IPDI/TMP	1,00	11
H12	H2000/N100	0,99	32

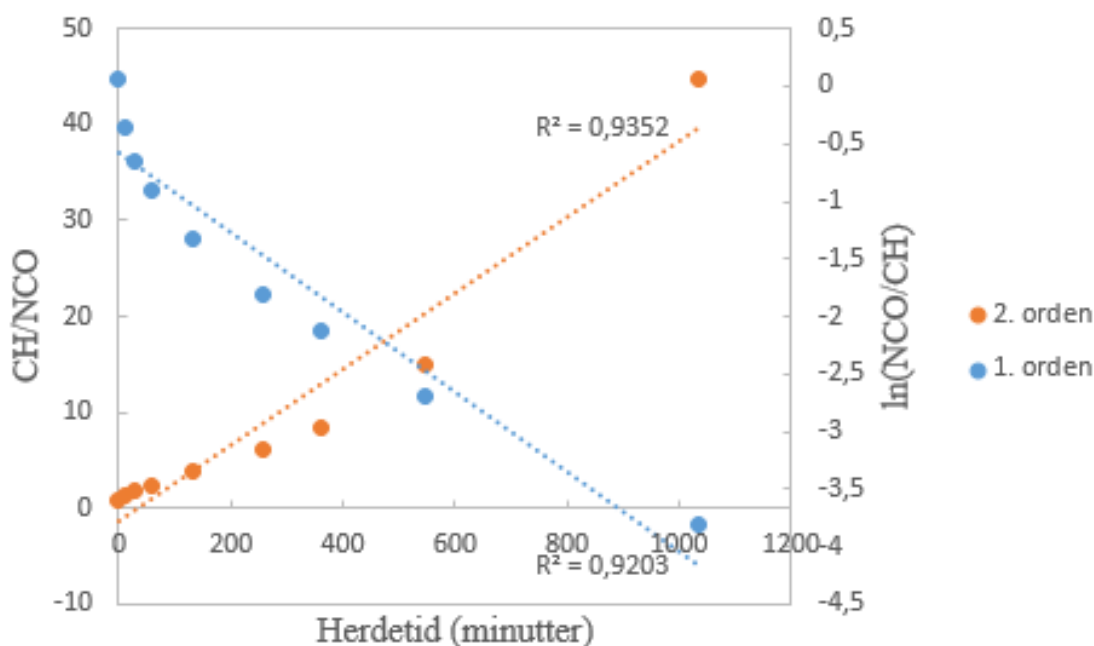
For de andre prepolymerene kan det ikke ses noen tydelige trender. De fleste av disse prøvene ser ut til å herde omtrent like raskt. Unntakene er begge typer Velvetol som herder raskere med IPDI og TMP enn med N100. H6-b, H8 og H12 har lenger halveringstid enn de andre. Felles for disse er at c/p avviker fra 1, men det var allikevel nok herder til at prøvene herdet. For de tre prøvene var c/p henholdsvis 1,13, 1,60 og 0,99. Halveringstiden av isocyanat vil da ikke være et like godt mål på herdetiden fordi det enten vil være isocyanat- eller hydroksylgrupper til overs når reaksjonen er ferdig.

## 6.8 Kinetikk

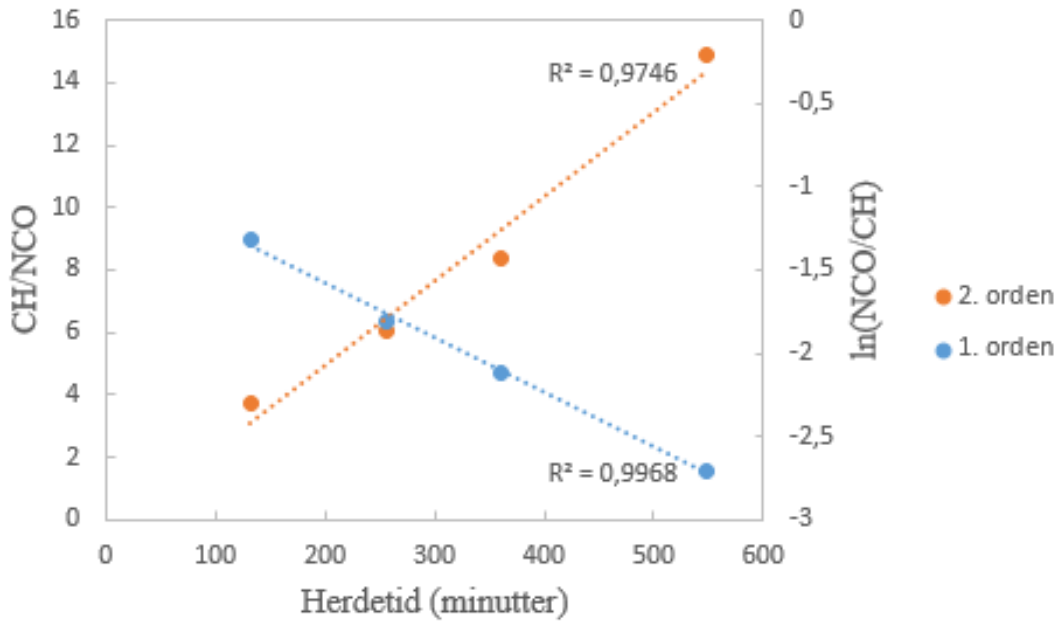
FTIR-spektrene ble også brukt til å analysere kinetiske parametere for herdingsreaksjonene. For hvert av herdeforløpene med  $c/p \approx 1$  ble henholdsvis  $\ln(H_{NCO}/H_{CH})$  og  $1/(H_{NCO}/H_{CH})$  plottet som en funksjon av herdetiden. Her er  $H_{NCO}$  topphøyden til isocyanatbåndet ved ca.  $2250 \text{ cm}^{-1}$ , og  $H_{CH}$  er topphøyden til CH-båndet ved ca.  $2900 \text{ cm}^{-1}$ .  $H_{NCO}/H_{CH}$  brukes som mål på konsentrasjonen av isocyanatgrupper. For en 1. ordens reaksjon vil plottet av  $\ln(H_{NCO}/H_{CH})$  mot tiden gi en rett linje, og tilsvarende vil for en 2. ordens reaksjon  $1/(H_{NCO}/H_{CH})$  mot tiden gi en rett linje. Hvis man antar like konsentrasjoner av isocyanat- og hydroksylgrupper ( $c/p=1$ ), skal den ukatalyserte

polyuretanreaksjonen følge 2. ordens kinetikk i starten. For den katalyserte reaksjonen er dette normalt ikke tilfelle.

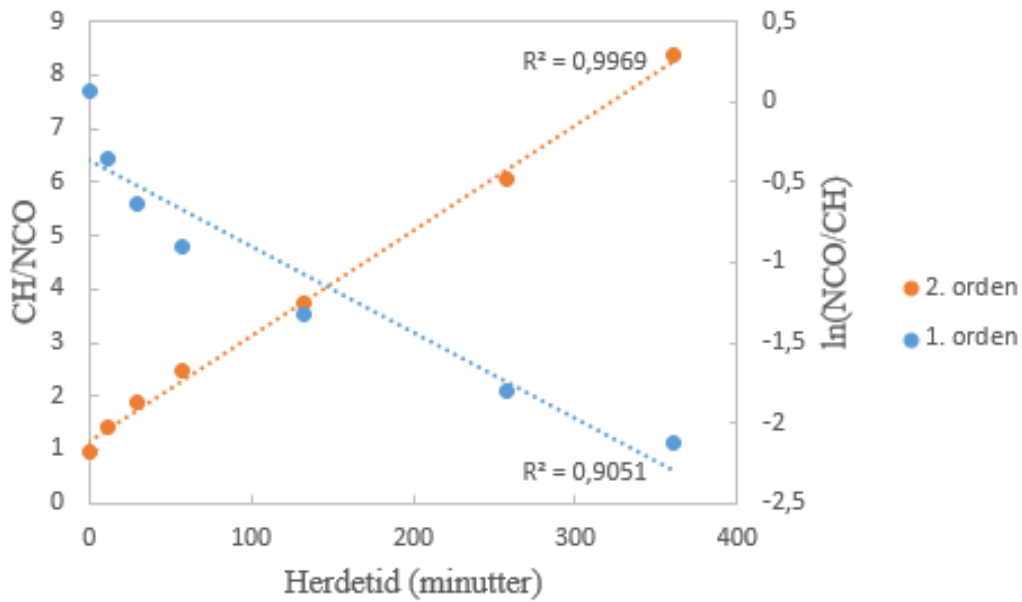
Siden alle systemene som ble fulgt med FTIR inneholdt katalysator, ble det undersøkt om disse reaksjonene fulgte pseudo 1. ordens kinetikk. Dette var det imidlertid vanskelig å bekrefte. Det er tydelig for alle prøvene at hverken 1. eller 2. ordens kinetikk gjelder gjennom hele herdeprosessen. Dette kan være et resultat av at viskositeten øker gjennom herdeprosessen. På et tidspunkt vil derfor diffusjonsbegrensninger bli bestemmende for reaksjonshastigheten, ikke lenger konsentrasjonen av isocyanat- og hydroksylgrupper. Tilstedeværelse av katalysator kan også gi en mer komplisert kinetikk. Ettersom alle prøvene inneholder relativt mye katalysator, er det ikke unaturlig at reaksjonen ikke følger en så enkel kinetikk som ren 1. eller 2. orden. Figur 6.12, Figur 6.13 og Figur 6.14 viser eksempler fra H9. Hverken 1. eller 2. orden passer for hele herdeforløpet, mens i intervallet 130–550 min passer 1. orden bra. I tidsintervallet 0–360 min passer derimot 2. orden best. Ettersom dette tidsintervallet inneholder flere målepunkter, og det er fra begynnelsen av herdingen, ble dette vurdert som den beste tilpasningen. En oversikt over den beste tilpasningen for hver prøve og tidsintervallet som er brukt, er fremstilt i Tabell 6.4.



Figur 6.12 Tilpasning til 1. og 2. ordens kinetikk for hele herdeforløpet til H9



Figur 6.13 Tilpasning til reaksjonsorden for herdingen av H9 i intervallet 130–550 min. Her var 1. ordens kinetikk best.



Figur 6.14 Tilpasning til reaksjonsorden for herdingen av H9 i intervallet 0–360 min. Her var 2. ordens kinetikk best.



Tabell 6.4 Oversikt over beste tilpasning til 1. eller 2. ordens kinetikk for hver prøve

Prøve	Beste reaksjonsorden	R <sup>2</sup>	Tidsintervall (min)
H1	2	0,9985	30–280
H2	1	0,9797	0–200
H3	2	0,9976	0–90
H4	1	0,9925	30–200
H6-a	1	0,9890	0–40
H6-b	1	0,9935	40–700
H7-a	1	0,9671	0–60
H8	1	0,9690	0–25
H9	2	0,9969	0–360
H10	2	0,9929	0–200
H11-b	2	0,9972	0–150
H12	2	0,9938	0–150

## 6.9 Analyse med reometer

For prepolymerene ble kompleks viskositet bestemt ved å ta gjennomsnittet av fem målinger. Resultatene er rapportert i Tabell 6.5, sammen med verdiene for blandingene som skulle herdes (dvs. utgangsviskositeten).

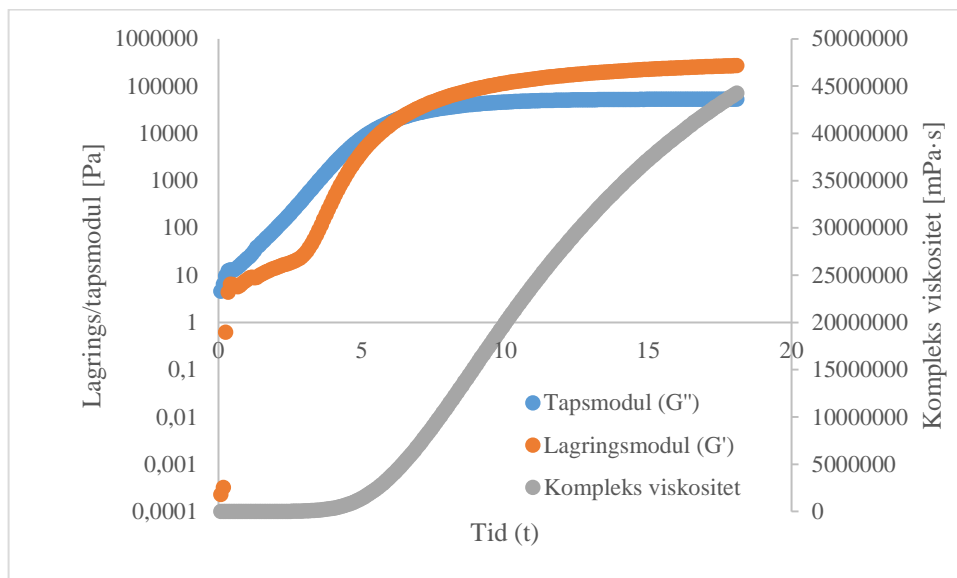
Tabell 6.5 Kompleks viskositet av prepolymerer og herdeprøver

Forbindelse	Type	Kompleks viskositet (Pa·s)
HTPB	Prepolymer	1,7
TPEG <sub>std</sub>	Prepolymer	1,4
S11 – TPEG	Prepolymer	0,035
H2700	Prepolymer	1,0
H2000	Prepolymer	0,54
H1	Herdeprøve	-
H2	Herdeprøve	1,2
H3	Herdeprøve	7,7
H4	Herdeprøve	1,6
H5	Herdeprøve	1,2
H6-a	Herdeprøve	1,4
H6-b	Herdeprøve	2,3
H7-a	Herdeprøve	1,4
H7-b	Herdeprøve	1,1
H8	Herdeprøve	2,1
H9	Herdeprøve	0,73
H10	Herdeprøve	1,0
H11-a	Herdeprøve	1,4
H11-b	Herdeprøve	0,62
H12	Herdeprøve	1,8

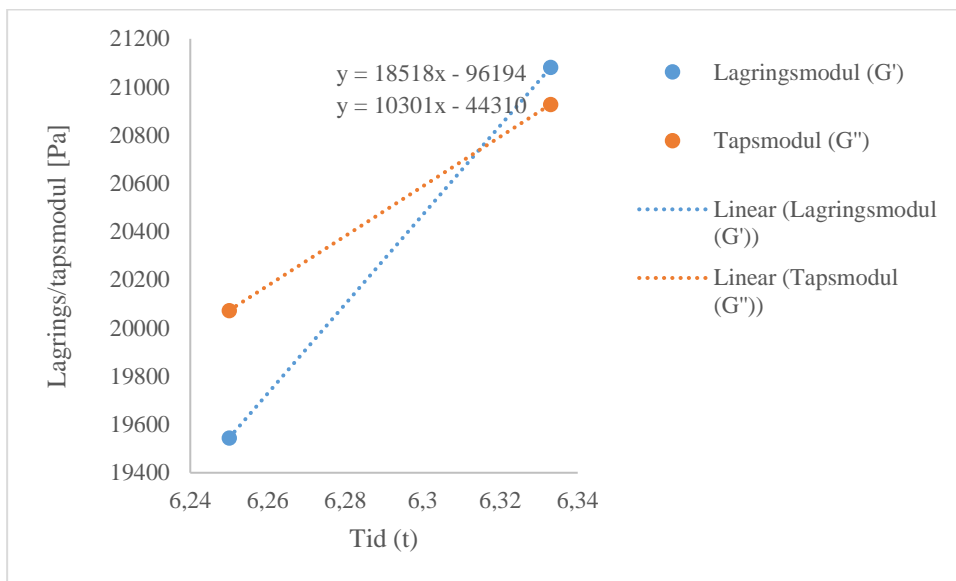
Fra Tabell 6.5 kan det ses at N100-prøvene har høyere utgangsviskositet enn IPDI-prøvene og at tilsetning av TMP øker viskositeten til IPDI-prøvene betraktelig. Ettersom N100 har en funksjonalitet på mer enn to, forventes en rask herdingshastighet. En høy utgangsviskositet observeres, da prøven begynner å herde allerede før den blir plassert på reometeret. Ved å sammenligne H3 og H4 kan man se denne trenden der N100-prøven har mye høyere viskositet enn IPDI. H4 herder ikke, den kun polymeriserer. H6-b, som har samme sammensetning som H4, men med TMP i tillegg, har derimot en betraktelig høyere utgangsviskositet. H6-a har et lavere c/p-forhold enn H6-b ( $c/p=1$ ), og denne herder ikke. Det er derfor naturlig at viskositeten er lavere for H6-a enn for H6-b. En annen observasjon er at TPEG<sub>std</sub>/S11 har lavere utgangsviskositet enn HTPB, noe som vil si at større mengder faststoff vil kunne tilsettes i en miks med TPEG som prepolymer [6].

I tillegg til viskositetsmålinger kan verdier for tapsmodulen ( $G''$ ) og lagringsmodulen ( $G'$ ) til prøven monitoreres for å se på strukturbyggingen til prøven. Tidspunktet der prøven sies å ha herdet slik at den ikke kan mikses ytterligere, kalles «pot life» og finnes der taps- og lagringsmodulen krysser hverandre. Der er  $\tan \delta = \frac{G''}{G'} = 1$ . Etter hvert vil  $G'$  og  $G''$  flate ut, og all isocyanat vil ha reagert slik at prøven er ferdig herdet.

Lineær regresjon ble brukt for å finne krysningepunktet mellom  $G''$  og  $G'$ . Herdetiden og  $\tan \delta$ -verdiene ble videre regnet ut ved å løse likningssettet gitt av trendlinjene. Et eksempel på en reometerkurve (for H9) er vist i Figur 6.15, der en kan se krysningepunktet mellom  $G'$  og  $G''$  og at kurvene flater ut etter hvert som isocyanaten i blandingen blir brukt opp. Beregning av «pot life» for H9 er vist i Figur 6.16.



Figur 6.15 Reometermåling av H9



Figur 6.16 Eksempel på fremgangsmåte for å bestemme «pot life». Eksempel fra prøve H9

Herdetiden er essensiell for om sammensetningen kan brukes i rakettdrivstoff og ble derfor fulgt på reometer. Resultatene for prøvene som herdet innen 24 t, er oppgitt i Tabell 6.6. H2 ble avbrutt etter 11 t, og viste fremdeles nettverksbygging da. Prøvene H3, H8, H10 og H12 med N100 herdet raskt, noe som var forventet. Disse prøvene er lite aktuelle for videre drivstofftesting, på grunn av den korte herdetiden. Her må eventuelt mengden katalysator reduseres. Prøvene som ble herdet med IPDI og TMP hadde imidlertid en mer gunstig herdehastighet. Lengst tid for å nå  $\tan \delta = 1$  tok det for H6-b (nesten 8 t) og H9 (6,5 t).

Tabell 6.6 Herdeprøvenes «pot life», med tilhørende verdi for lagrings- og tapsmodulen

Prøve	Polymersystem	Tid til $\tan \delta = 1$ (min)	G', G'' (kPa)
H3	TPEG <sub>std</sub> /N100	12	1,8
H6-b	TPEG <sub>std</sub> /IPDI/TMP	462	18
H7-b	H2700/IPDI/TMP	205	24
H8	H2700/N100	31	0,60
H9	S11/IPDI/TMP	379	21
H10	S11/N100	31	0,20
H11-b	H2000/IPDI/TMP	154	22
H12	H2000/N100	21	1,1

Ved å sammenligne verdier for halveringstid hentet ut fra FTIR-målinger med «pot life»-tiden kommer det frem at for de fleste prøvene er «pot life» mye lenger enn halveringstid av isocyanat.

Dette er rimelig ettersom reaksjonshastigheten ser ut til å være høyest i begynnelsen av reaksjonsforløpet. For H3, H8 og H12 er derimot den motsatte trenden synlig. Alle disse prøvene har N100 som herder og det er dermed sannsynlig at halveringstidene her ikke stemmer, ettersom startkonsentrasjonen av isocyanat målt med FTIR trolig er feil. Med FTIR ble det ikke observert en økning i isocyanatbandet i starten av forsøket (før det begynte å avta) for andre prøver enn H1, men ettersom verdiene for halveringstiden av isocyanat er gjennomgående merkelige for N100-prøvene kan en anta at denne effekten finner sted i alle N100-prøvene. For H12 (også med N100) er «pot life» lenger enn halveringstiden fra FTIR, men forskjellen er liten.

## 6.10 Hardhetstester (Shore A)

Hardheten til alle prøvene som herdet, ble målt med Shore A. Målingene ble gjentatt flere dager etter hverandre inntil verdiene hadde stabilisert seg. Hvis hardheten hadde økt fra forrige gang, ble prøven satt tilbake i varmeskap for videre herding. Shore A-verdiene for de fullstendig herdete prøvene er gitt i Tabell 6.7.

Tabell 6.7 Oversikt over Shore A-hardhet, gjennomsnitt av fem målinger på hver prøve

Prøve	Sammensetning	Hardhet (overside)	Hardhet (underside)
H1	HTPB/N100	36	37
H2	HTPB/IPDI	30	28
H3	TPEG <sub>std</sub> /N100	18	12
H6-b	TPEG <sub>std</sub> /IPDI/TMP	22	-
H7-b	H2700/IPDI/TMP	28	-
H8	H2700/N100	20	25
H9	S11/IPDI/TMP	10	-
H10	S11/N100	6	-
H11-b	H2000/IPDI/TMP	31	40

For noen av prøvene (H6-b, H8, H10) varierte hardheten veldig avhengig av hvor på prøven målingen ble gjort. Dette gjaldt stort sett prøvene med mange store luftbobler. Hardheten var generelt mye lavere der det var en luftboble nær overflaten. Noen av prøvene hadde ujevn tykkelse. Tynne prøver kan gi høyere Shore A-verdier fordi også noe av hardheten til underlaget kan påvirke målingen.

For H9 endret måleverdien seg mye i løpet av de fem sekundene målingen pågikk. Maksverdien for hver måling lå på mellom 15 og 25, mens gjennomsnittet etter fem sekunders måletid var 10.

H12 var fremdeles klissete på overflaten da de siste målingene ble gjort, så hardheten ble ikke målt på denne prøven. Hardheten kunne heller ikke måles på prøvene som ikke herdet.

Hver prepolymer ble herdet med henholdsvis N100 og IPDI. For de HTPB-baserte prøvene er det prøven herdet med N100 som er hardest. Dette kan forklares med at IPDI er en difunksjonell

isocyanat, mens N100 inneholder mer enn to isocyanatgrupper per molekyl. Dermed dannes flere kryssbindinger i systemet med N100, og den herdede polymeren blir hardere.

I motsetning til HTPB er de andre prepolymerene difunksjonelle. Derfor var det nødvendig å tilsette en kryssbinder i systemene herdet med IPDI. For disse prepolymerene ser det ut til at systemene som inneholder IPDI og TMP generelt ble hardere enn systemene herdet med kun N100. Den trifunksjonelle TMP i kombinasjon med IPDI ser dermed ut til å danne et tredimensjonalt nettverk mer effektivt enn N100 gjør alene.

Noen av prøvene ble målt både på over- og undersiden. Tre av prøvene var hardere på undersiden enn på oversiden. Dette kan skyldes at det var mer luftbobler nær overflaten. Imidlertid var to av prøvene mykere på undersiden enn på oversiden, så det kan ikke konkluderes med noen generell trend ut fra disse målingene.

## 6.11 Glassovergangstemperatur

Målinger ble utført med både DMA og DSC for å finne en mest mulig riktig verdi for glassovergangstemperaturen. DMA-verdiene er basert på gjennomsnittsverdien for  $T_g$  målt ved både oppvarming og nedkjøling. Dette viste seg å være lurt ettersom det i alle tilfellene var over 20 °C forskjell mellom verdiene målt ved oppvarming og nedkjøling pga. temperaturtreghet i prøven. Dersom prøvene hadde vært tynnere, ville disse verdiene ligget nærmere hverandre. Gjennomsnittet burde likevel stemme godt [9].

Tabell 6.8 viser en oversikt over  $T_g$ -punktene for herdeprøvene. Det er ingen verdier for H4 og H5 ettersom både TPEG<sub>std</sub> og IPDI er toverdige og ingen herding fant sted. H9, H10 og H12 hadde for mange luftbobler til å kunne kjøre DMA-analyse (se visuell inspeksjon, side 30). DSC og DMA-målingene samstemmer godt med en gjennomgående forskjell på rundt 2 °C.

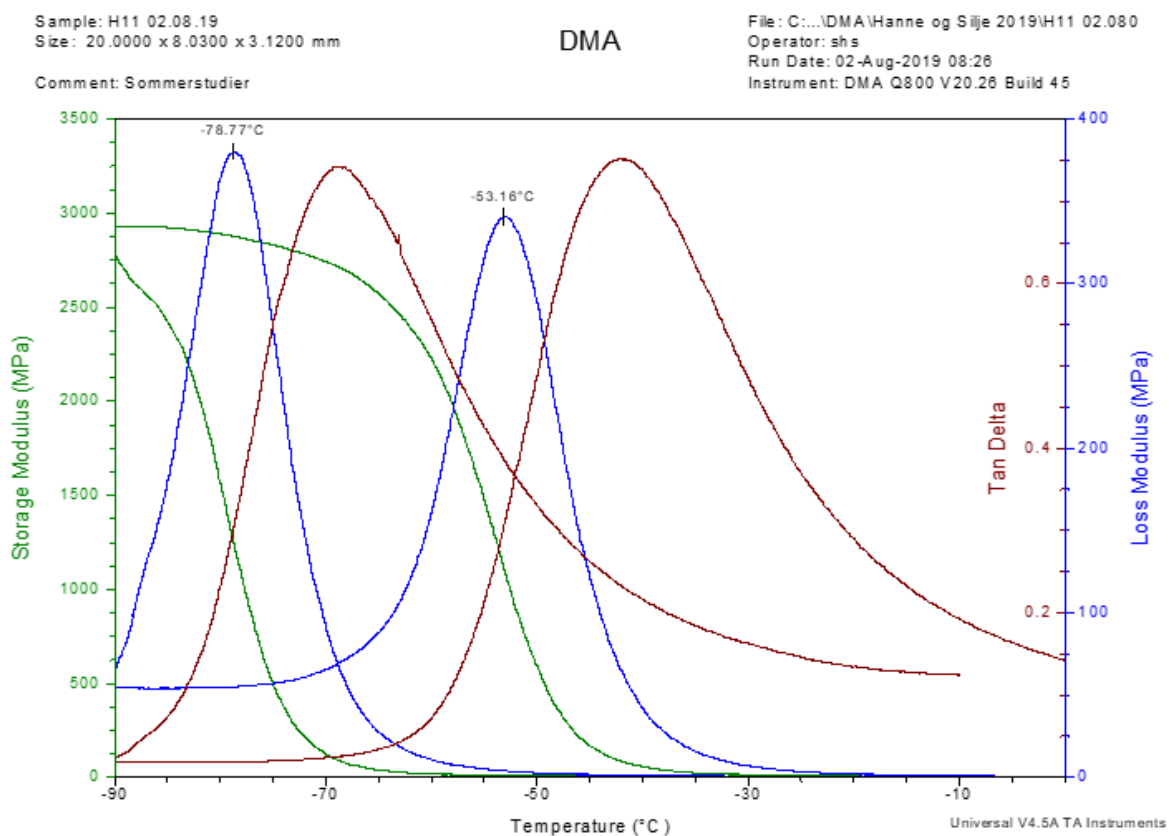
Tabell 6.8  $T_g$ -verdier for de herdede prøvene målt ved DMA og DSC

Prøve	Sammensetning	$T_g$ (DMA) (°C)			$T_g$ (DSC) (°C)
		Nedkjøling	Oppvarming	Gjennomsnitt	
H1	HTPB/N100	-	-71,6	-	-73,7
H2	HTPB/IPDI	-85,3	-62,5	-73,9	-75,5
H3	TPEG <sub>std</sub> /N100	-88,4	-67,1	-77,7	-75,7
H6-b	TPEG <sub>std</sub> /IPDI/TMP	-85,0	-63,5	-74,2	-72,1
H7-b	H2700/IPDI/TMP	-80,1	-57,2	-68,6	-66,3
H8	H2700/N100	-82,1	-58,5	-70,3	-70,0
H9	TPEG(S11)/IPDI/TMP	-	-	-	-70,1
H10	TPEG(S11)/N100	-	-	-	-74,6
H11-b	H2000/IPDI/TMP	-78,8	-53,2	-65,0	-65,1
H12	H2000/N100	-	-	-	-70,0

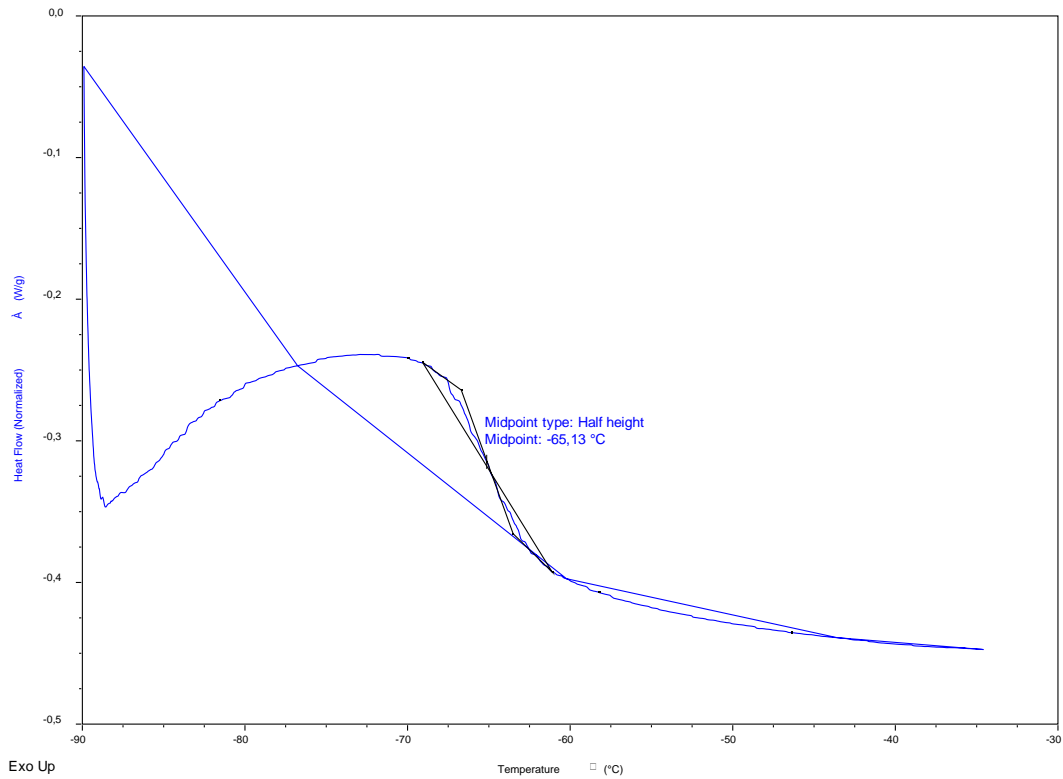
Resultatene viser at valg av prepolymer betyr mest for  $T_g$ -punktet, men at herderen også har en del å si. TPEG/HTPB-prøvene ligger relativt nærme hverandre i  $T_g$ -verdier, mens H2000/H2700-prøvene generelt har høyere verdi. Årsaken til dette er uvisst, ettersom DSC gir at H2000 har en  $T_g$ -verdi på  $-75,7\text{ }^\circ\text{C}$  og H2700 har  $T_g$  på  $-73,4\text{ }^\circ\text{C}$ , noe som er relativt nærme  $T_g$ -verdiene til HTPB og TPEG.

For TPEG<sub>std</sub>, S11, H2000 og H2700 har prøvene med N100 litt lavere verdi enn de med IPDI, noe som gir mening ettersom  $T_g$  for ren N100 ( $-75,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) har lavere  $T_g$  enn for IPDI ( $-73,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) [5]. Det motsatte gjelder likevel for HTPB-prøven. Det er ønskelig å ha et lavt  $T_g$ -punkt for å forsikre at polymeren forblir elastisk i hele det interessante området.

Figur 6.17 viser DMA-kurvene for H11-b, der  $T_g$  er bestemt som gjennomsnittet av toppunktene til tapsmodulen. Figur 6.18 viser  $T_g$  for samme prøve funnet ved DSC. Kurvene for de andre testene er gjengitt i Vedlegg F og Vedlegg G.



Figur 6.17 DMA-kurver for H11-b. Blå: tapsmodul, grønn: lagringsmodul, brun:  $\tan \delta$



Figur 6.18. DSC-kurve for H11-b hvor  $T_g$  blir bestemt til  $-65,1\text{ }^\circ\text{C}$

## 6.12 Termogravimetrisk analyse (TGA)

Et utvalg av herdeprøvene ble analysert med TGA. Det ble kun gjort målinger på utvalgte prøver ettersom likheten i termogrammene gir en indikasjon av hvordan resten vil se ut. Resultatene er fremstilt i Tabell 6.9.

Tabell 6.9. Oversikt over massetap for H1, H2, H3 og H11-b. Temperaturområdene for dekomponering er også angitt.

Prøve	Trinn 1		Trinn 2		Totalt
	Massetap (vekt %)	Temperaturområde ( $^\circ\text{C}$ )	Massetap (vekt %)	Temperaturområde ( $^\circ\text{C}$ )	Massetap (vekt %)
H1	19,9	225–439	76,0	439–492	95,9
H2	13,2	201–431	81,6	431–486	94,8
H3	93,6	201–426			93,6
H11-b	97,2	189–395			97,2

Prøvene med HTPB (H1, H2) dekomponerer i to trinn, mens H3 med TPEG<sub>std</sub> og H11-b med H2000 begge dekomponerer i ett trinn. En liten karbonrest gjenstår i hvert av tilfellene. Termogrammene er gitt i Vedlegg C.

---

---

## 7 Konklusjon

TPEG kan syntetiseres med riktig forhold mellom PEG og polyTHF, og innenfor riktig molar masse. Fremgangsmåte 2 der vakuumpumpen ble satt til 400 mbar, temperaturen i reaksjonsblandingen satt til 130 °C, og THF samlet opp, viste seg å være den beste av de testede fremgangsmåtene. For et standardforsøk ble 6 mL THF samlet opp, mens denne mengden må økes litt dersom syntesen skal oppskaleres.

Opparbeiding ved å sette reaksjonsblandingen i isbad uten røring inntil fasene hadde skilt seg, for deretter å dekantere av vannfasen som er på toppen, viste seg å fungere godt. Base må tilsettes for å nøytralisere syrerester, og produktet kan filtreres og filtratet samles opp. Ved å tynne ut produktet med THF gikk filtreringen av TPEG raskere, og det var enkelt å dampe av THF etterpå.

Temperaturkontroll var essensielt for å få riktig produkt, og god kontroll på katalysatormengde var også viktig. For å få en TPEG som treffer spesifikasjonene, bør man ha et trykk som tillater oppsamling av THF, samt å kunne registrere mengden THF underveis. Om TPEG-en er helt blank eller har et gulskjær, ser ikke ut til å være av særlig betydning.

$T_g$ -punktene for synteseproduktene befant seg mellom -80,6 °C og -73,7 °C, noe som er relativt nær verdien for TPEG<sub>std</sub> (-75,7 °C). Produktet basert på Velvetol H250 hadde  $T_g$  på -82,1 °C. Det ser ikke ut til å være en direkte kobling mellom viskositet og molar masse for de ulike synteseproduktene.

Herdingsforsøkene viste at alle prepolymerene som ble testet, herdet både med N100 og IPDI. Kryssbinderen TMP var nødvendig for herding med IPDI for prøver basert på difunksjonell prepolymer. TMP løste seg i alle prepolymerene etter å ha stått en stund i varmeskap ved 60 °C. Ved for lav c/p herdet ikke blandingene.

Flere av de ferdigherdede prøvene inneholdt en del bobler. Evakuering av prøvene før herding viste seg å være effektivt for å hindre dette.

Ingen av prøvene viste god tilpasning til hverken 1. eller 2. ordens kinetikk for hele herdeforløpet. På grunn av den relativt store mengden katalysator er det sannsynlig at herdingsreaksjonen har en mer kompleks kinetikk.

Herdetiden ble bestemt ut fra «pot life». Reometermålingene viste at prøvene med N100 generelt herdet raskere enn prøvene med IPDI.

For de HTPB-baserte prøvene var Shore A-hardheten størst når herderen var N100. For de andre prepolymerene var prøvene som inneholdt IPDI og TMP generelt hardere enn prøvene med kun N100 som herder. De HTPB-baserte prøvene var de hardeste i denne studien. Prøvene basert på syntetisert TPEG herdet, men var mykere enn prøvene basert på de andre prepolymerene.

$T_g$  ble funnet både ved DMA- og DSC-målinger. Disse målingene stemmer gjennomgående godt overens, med en forskjell på ca. 2 °C. Alle herdeprøvene hadde  $T_g$  mellom -76 og -65 °C.



---

---

## 8 Videre arbeid

Mye kan gjøres videre for å forbedre metoden for TPEG-syntese og gjøre det lettere å oppskalere. Temperaturen må kunne måles i reaksjonskolben for alle mengder av reaktanter slik at den reelle temperaturen kan leses av. Uten dette er det vanskelig å ha kontroll på reaksjonshastighet og selve produktstørrelsen. I tillegg må flere oppskaleringsforsøk på større skala utføres for å se hvordan mengden THF som samles opp, endrer seg.

Den molare massen har blitt beregnet ut i fra NMR-analyse, så et neste steg vil være å kontrollere disse tallene ved våtkjemisk endegruppeanalyse. Dette er viktig for å få riktig hydroksyltall når TPEG skal herdes ettersom det har kommet tydelig frem at c/p-forholdet er avgjørende for om en prøve herder eller ikke.

Én polyTHF/Velvetol H250-syntese ble gjennomført, men denne kunne blitt gjort flere ganger for å få ulike størrelser på polymeren, slik det ble gjort for TPEG-syntesene. Det kunne også vært interessant å prøve et slikt produkt som prepolymer i herdeforsøk.

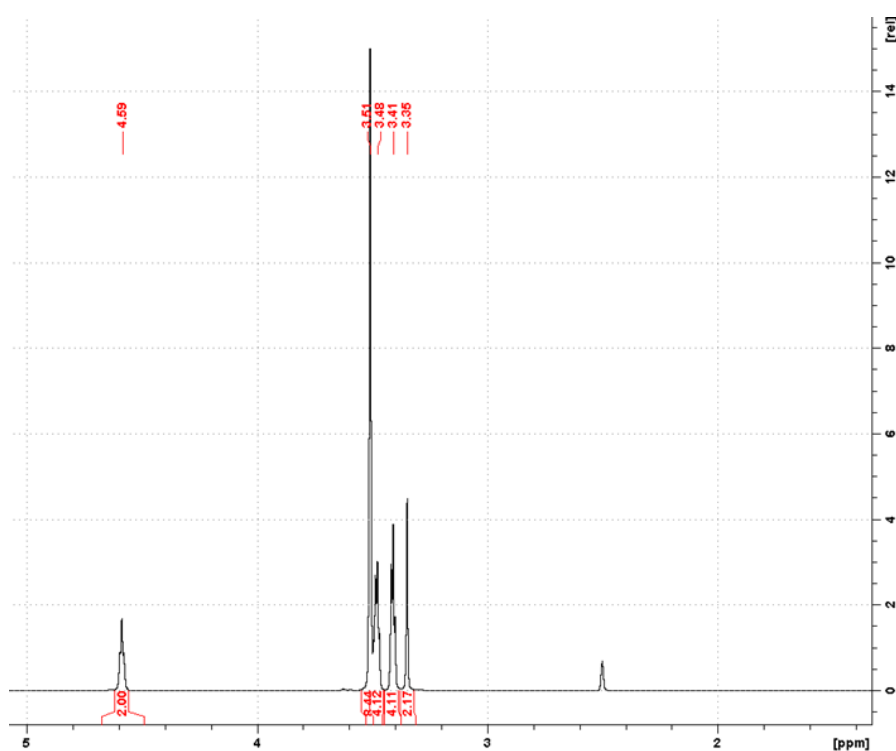
Alle herdeforsøk i dette arbeidet ble utført ved 60 °C, så det hadde vært både interessant og nødvendig å se på herdeforløp ved andre temperaturer. Viskositetsmålinger burde også måles ved andre temperaturer, og c/p-forholdet kunne også blitt variert.

Mengde katalysator burde minkes slik at N100-prøvene herder langsommere. Da blir det muligens lettere å studere reaksjonskinetikken. Videre kan andre katalysatorer enn DBTDL testes.

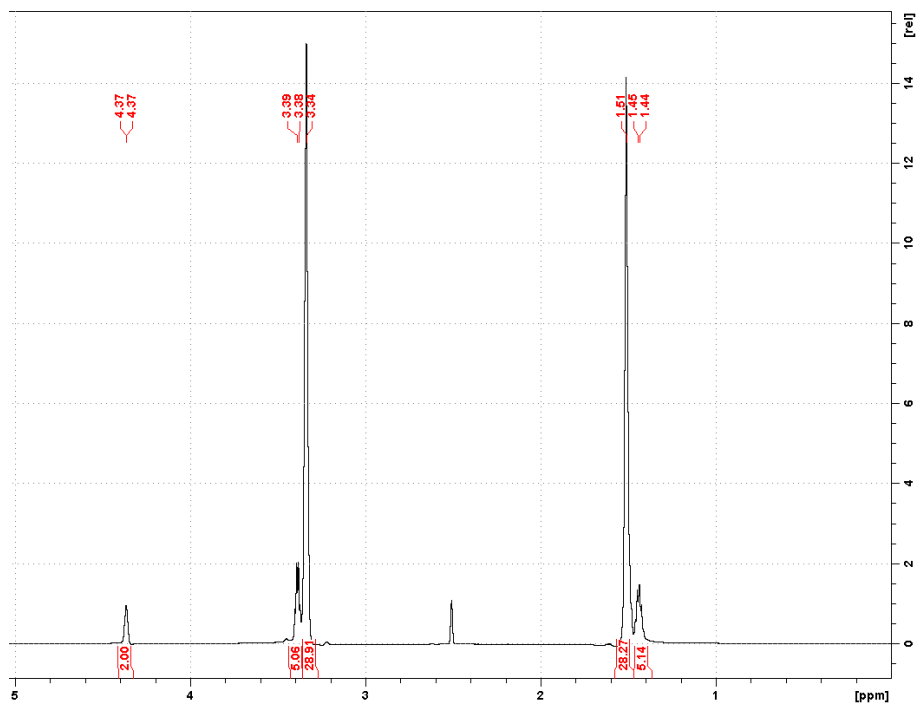
## Vedlegg

### A NMR-spektre av utgangsstoffer

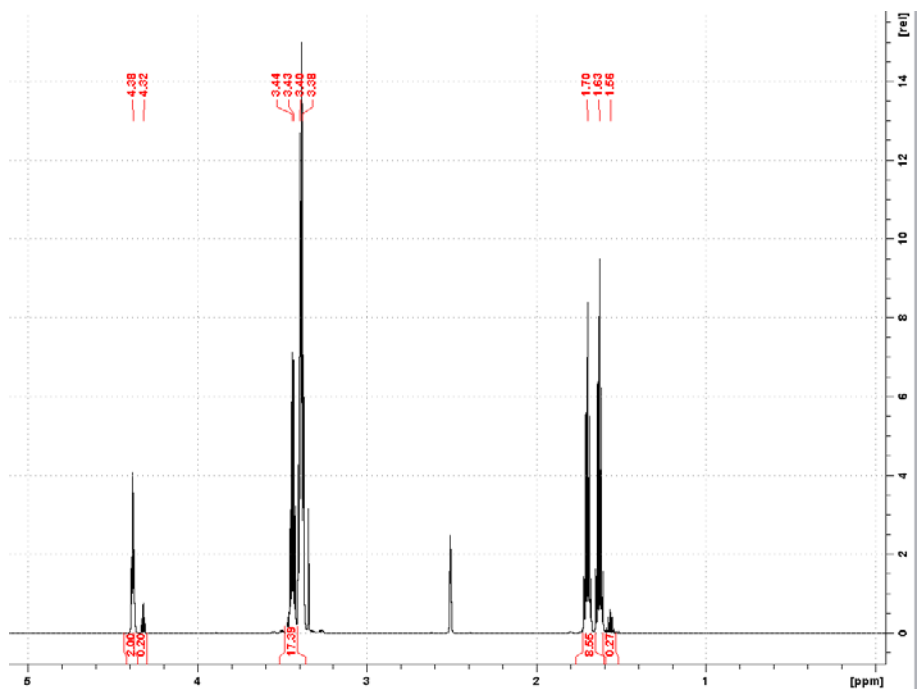
Utgangsstoffene for TPEG-syntesen (PEG og polyTHF), samt Velvetol H250 for S9, ble analysert med NMR. Spektrene er gjengitt i Figur A.1–A.3. Toppene ved 4,59 ppm, 4,37 ppm og 4,38–4,32 ppm representerer hydroksylgruppene på henholdsvis PEG, polyTHF og Velvetol H250. De andre multiplettene viser til resten av hydrogenatomene.



Figur A.1 NMR-spekter av PEG.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  4,59 (s, 2,00), 3,51–3,35 (m, 18,84).



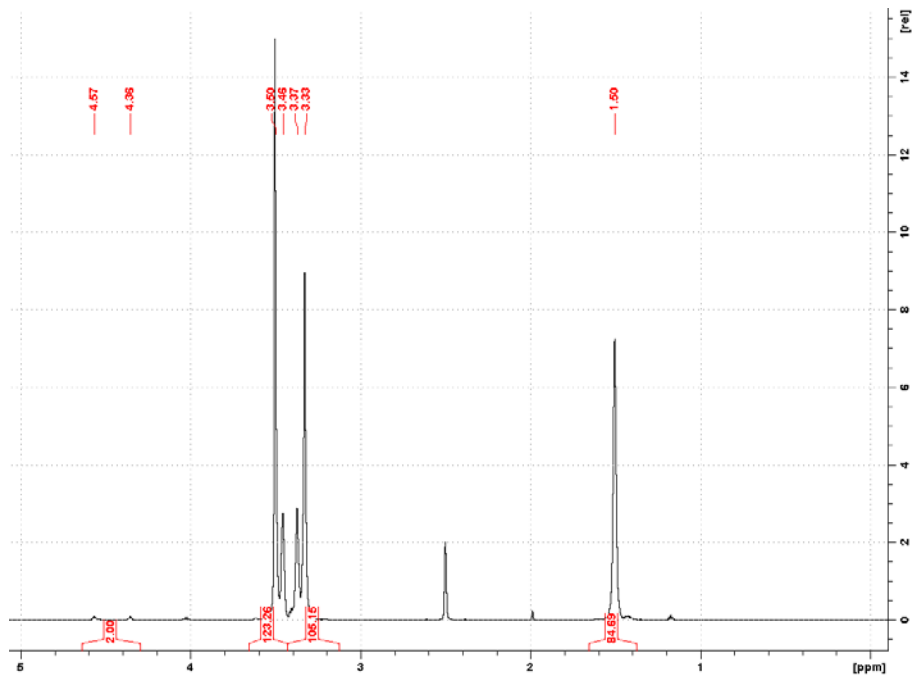
Figur A.2 NMR-spekter av polyTHF.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  4,37 (s, 2,00), 3,39–3,34 (m, 33,97), 1,51–1,44 (m, 33,41).



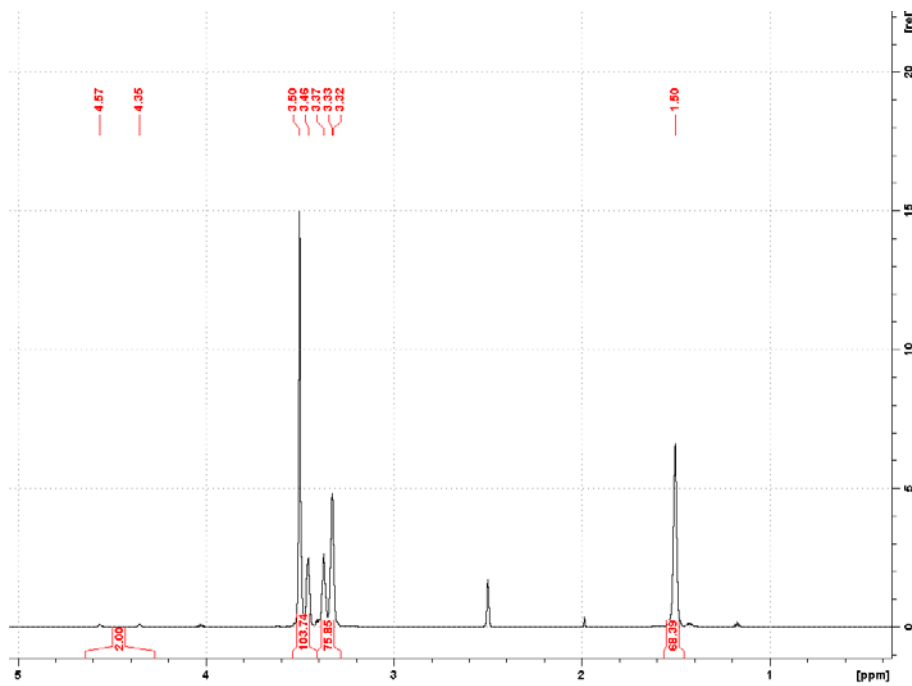
Figur A.3 NMR-spekter av Velvetol H250.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  4,38 (s, 2,00), 4,32 (s, 0,20), 3,44–3,38 (m, 17,39), 1,70–1,62 (m, 8,55), 1,63–1,56 (m, 0,27).

## B NMR-spektre av synteseprodukter

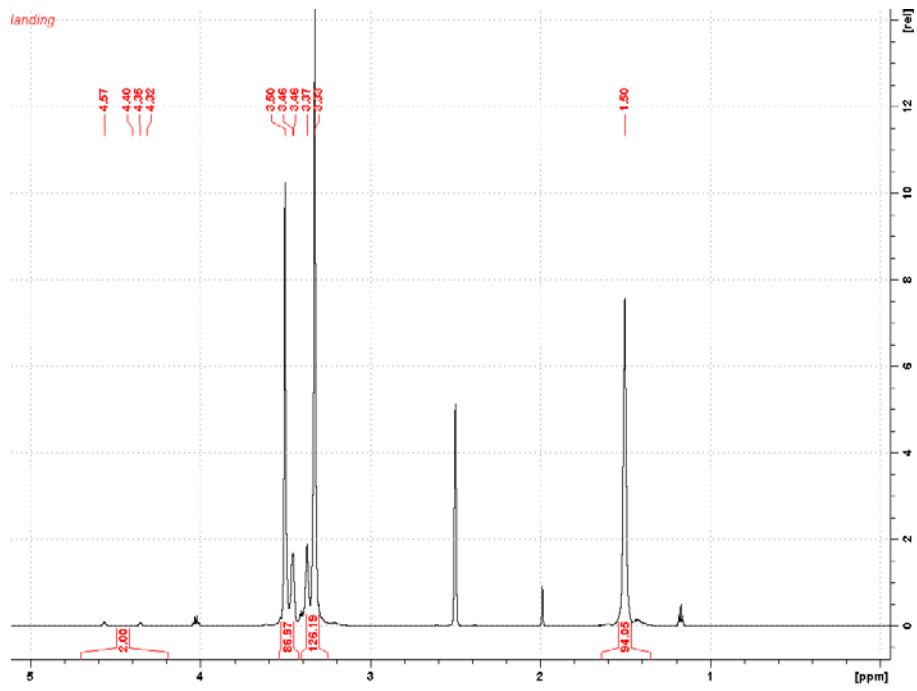
Figur B.1–B.11 viser NMR-spektrene for synteseproduktene.



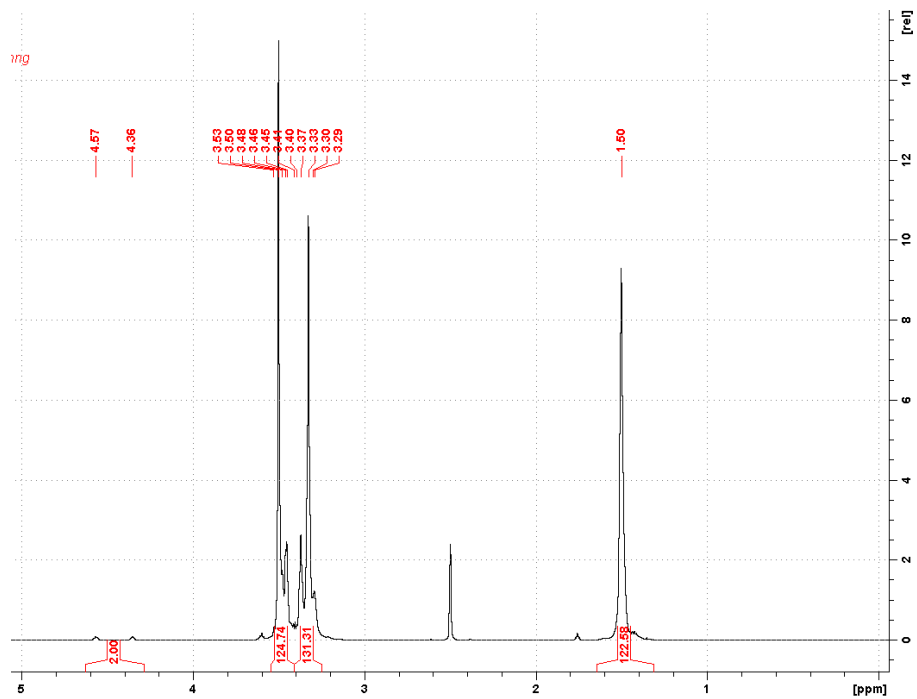
Figur B.1 NMR-spekter av S1



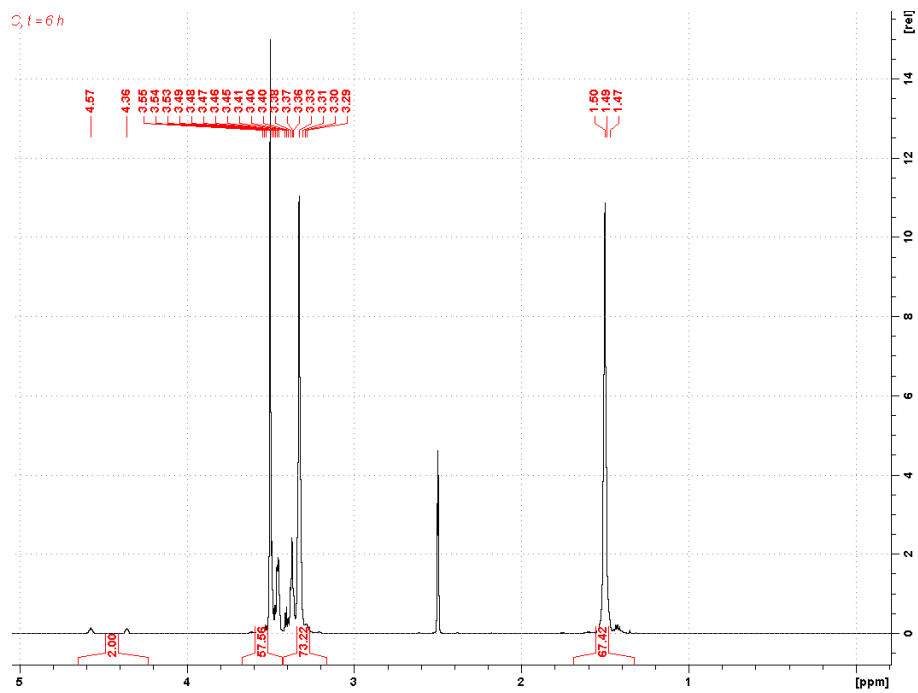
Figur B.2 NMR-spekter av S2



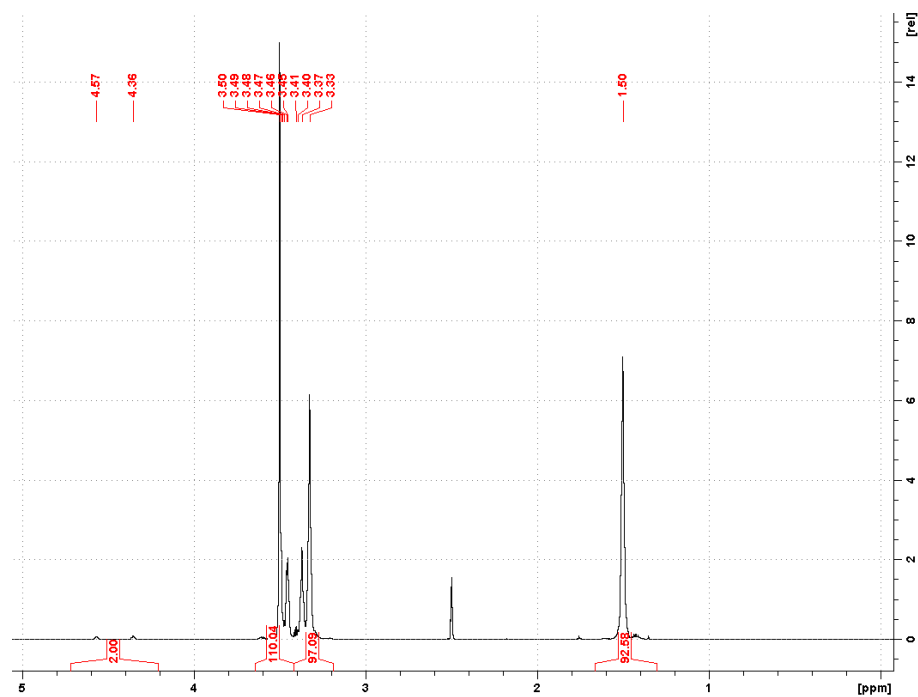
Figur B.3 NMR-spekter av S3



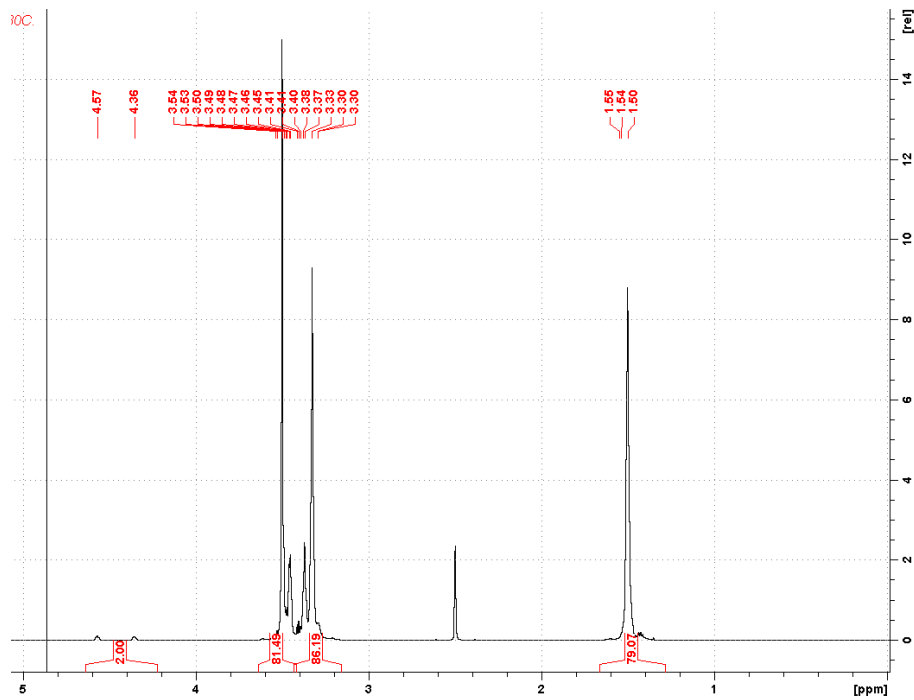
Figur B.4 NMR-spekter av S4



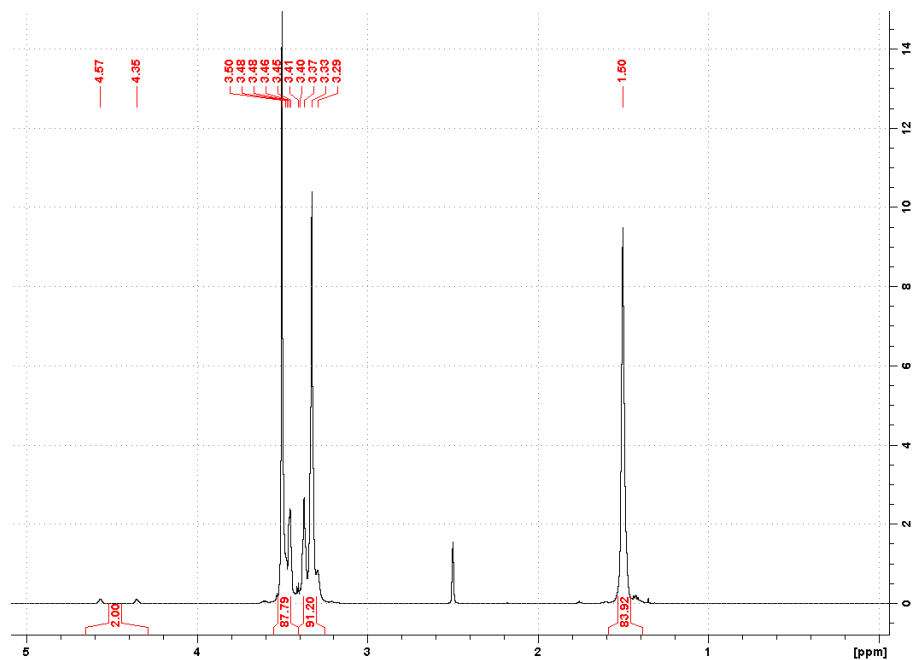
Figur B.5 NMR-spekter av S5



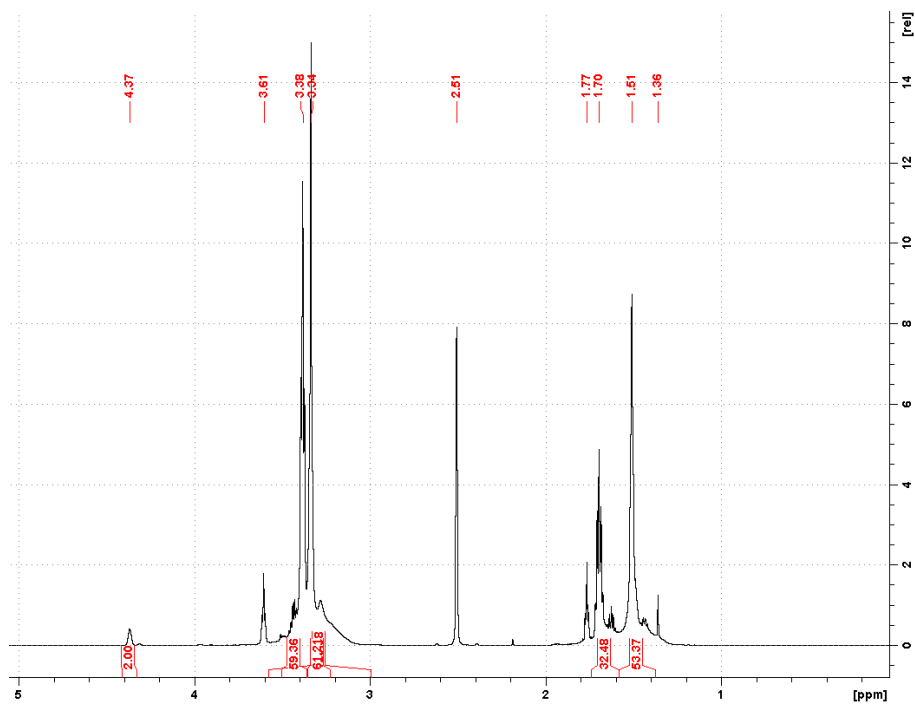
Figur B.6 NMR-spekter av S7



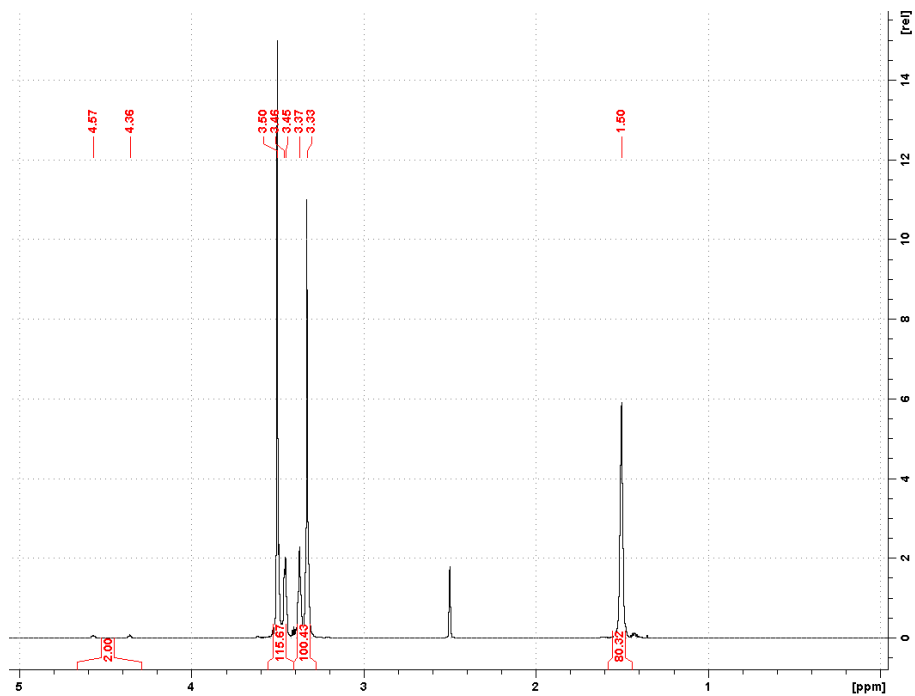
Figur B.7 NMR-spekter av S8



Figur B.8 NMR-spekter av S8-b (avfarget med aktivt kull)

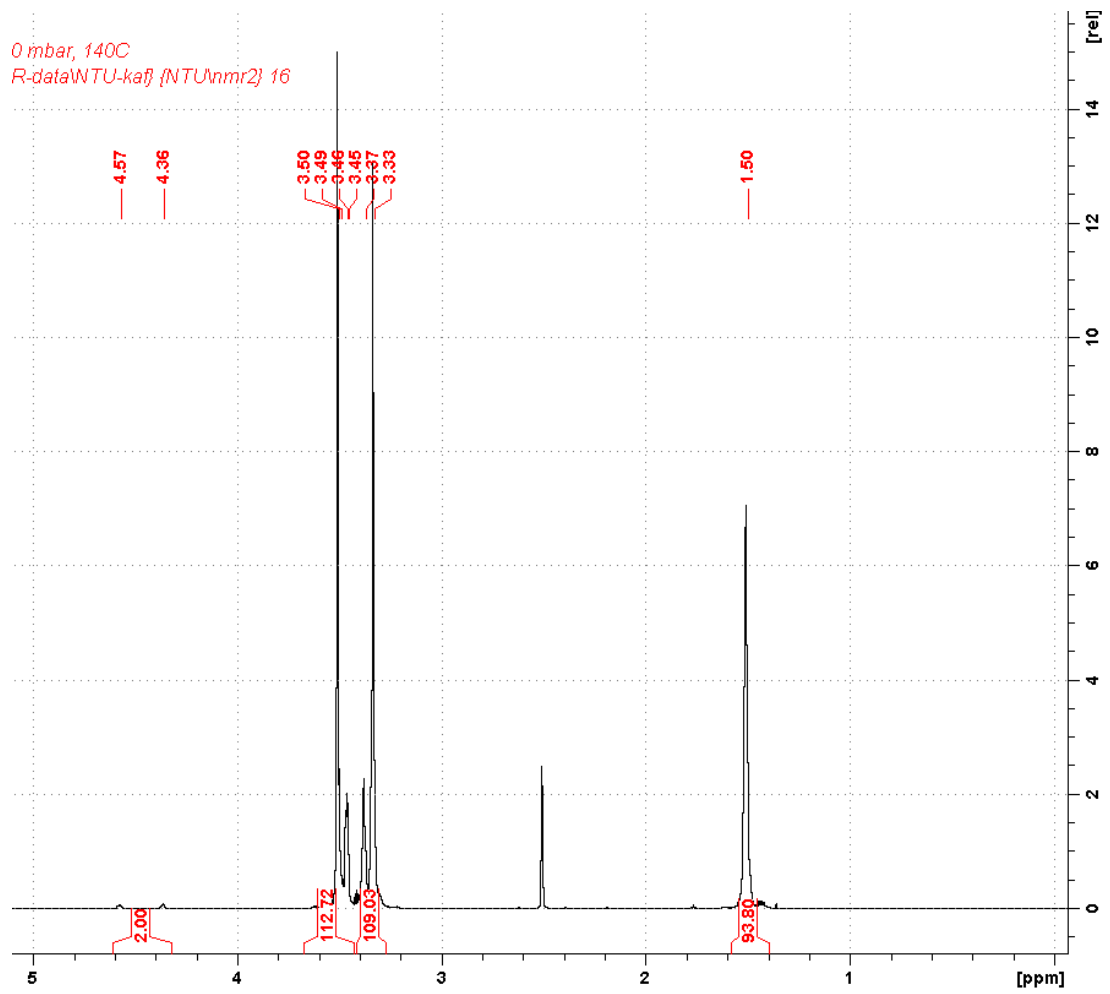


Figur B.9 NMR-spekter av S9 (fra polyTHF og Velvetol H250)



Figur B.10 NMR-spekter av S10

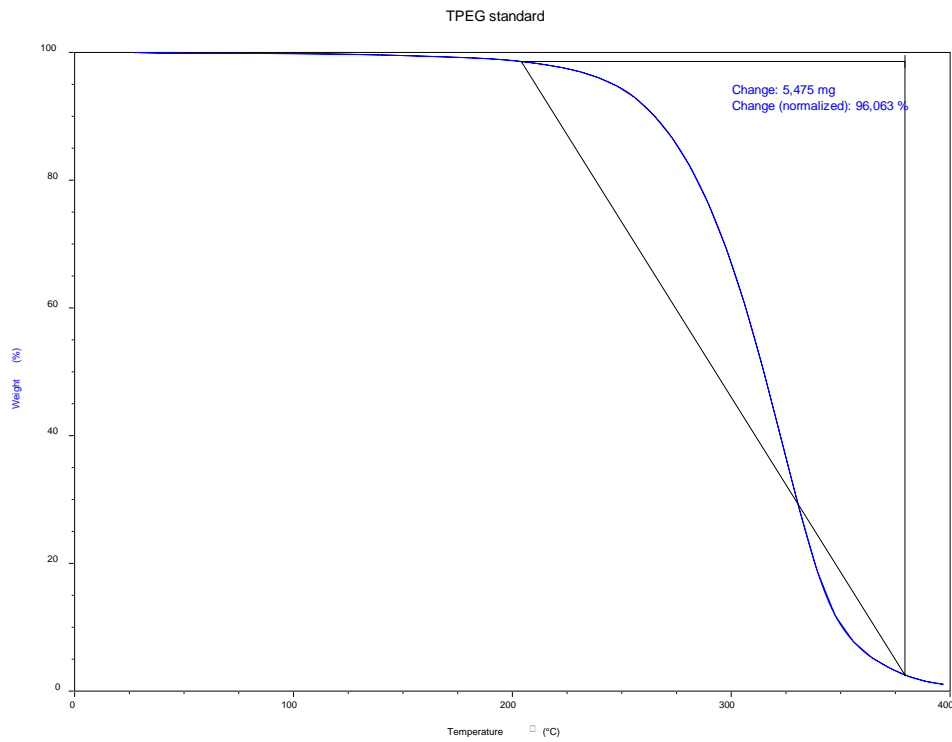




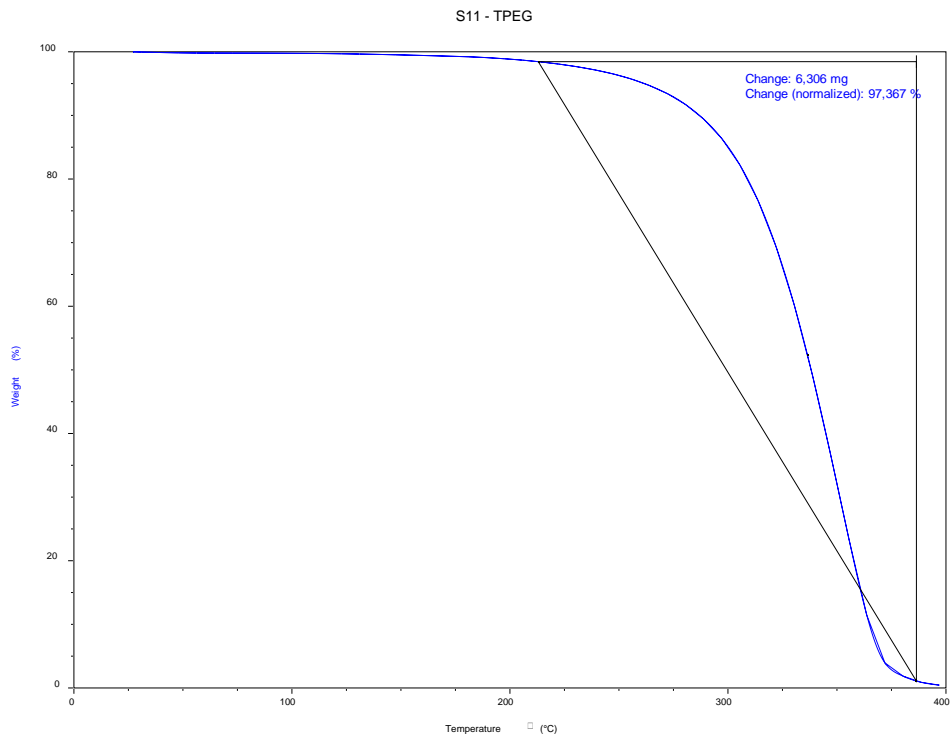
Figur B.11 NMR-spekter av S11

## C TGA-kurver

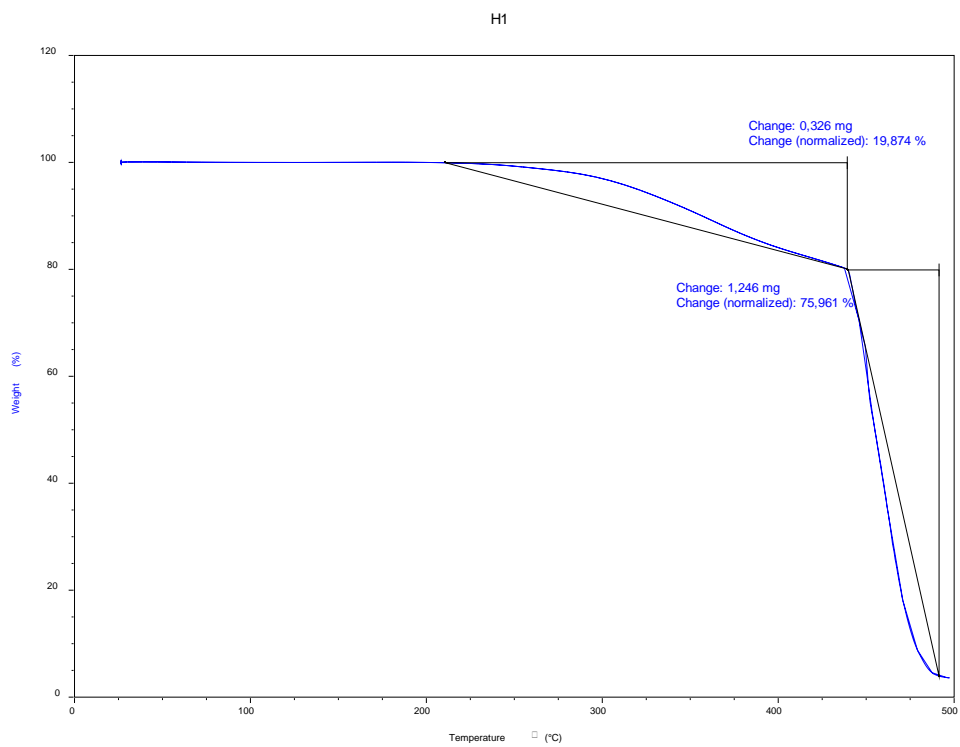
TGA-kurver for to TPEG-er og tre herdeprøver er vist i Figurene C.1–C.6. Fra analysene fremkommer det om hver prøve dekomponerer i ett eller to trinn.



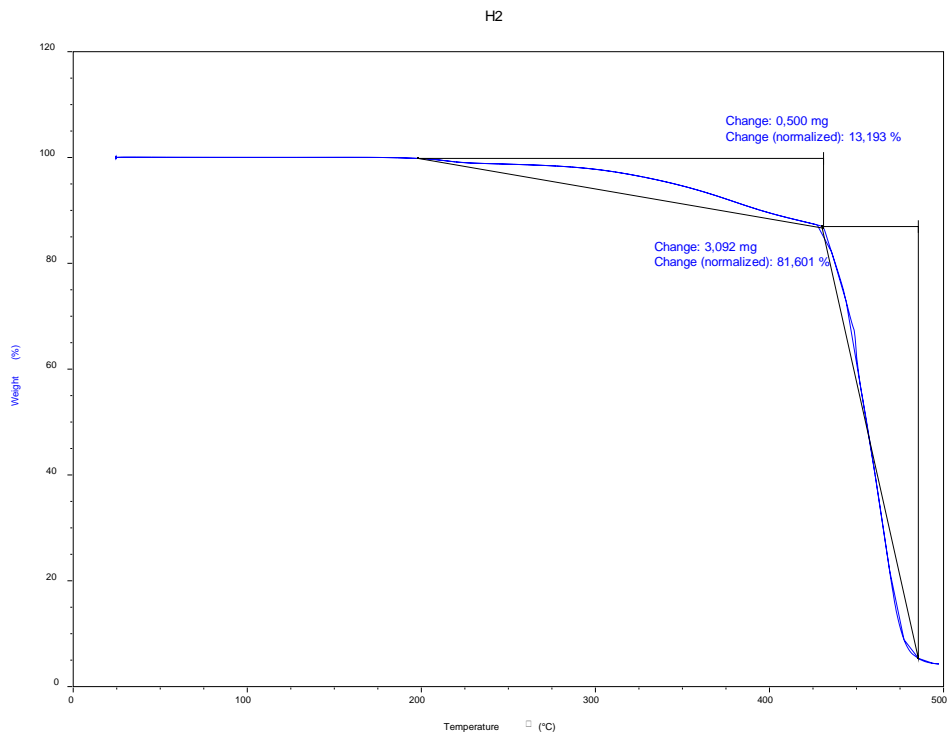
Figur C.1 TGA-kurve av TPEG<sub>std</sub>



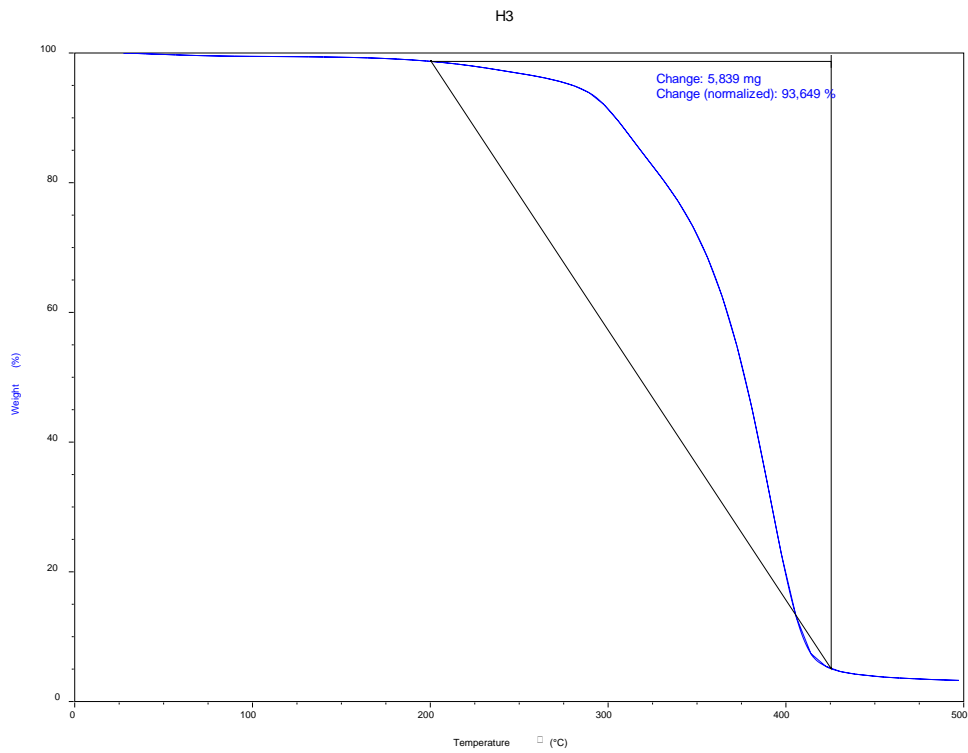
Figur C.2 TGA-kurve av S11 (syntetisert TPEG)



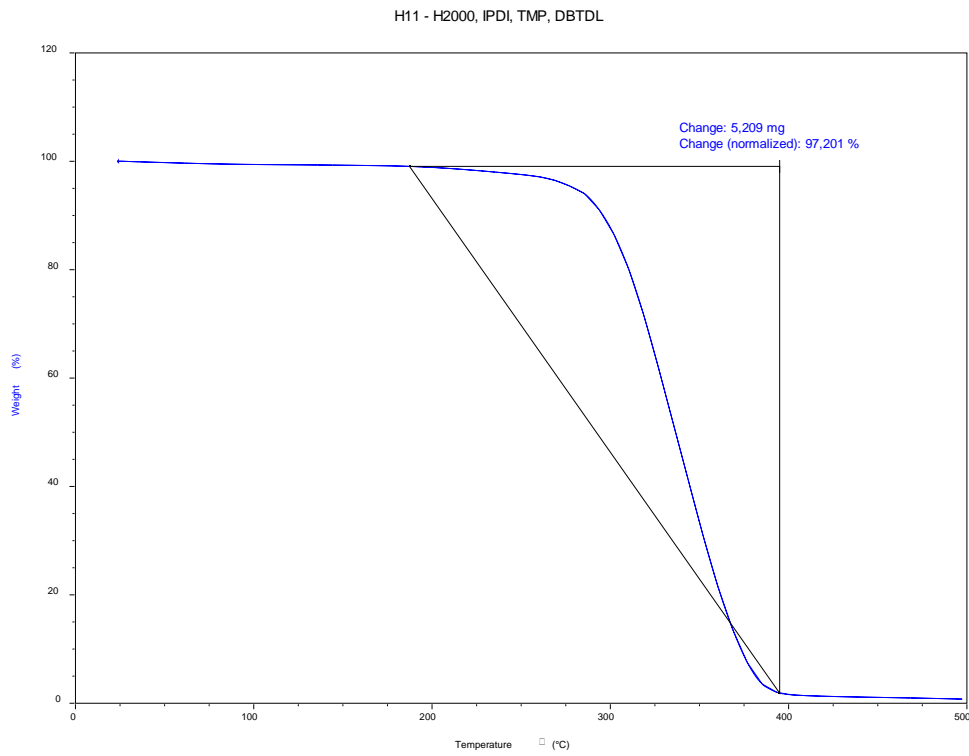
Figur C.3 TGA-kurve av herdeprøve H1



Figur C.4 TGA-kurve av herdeprøve H2



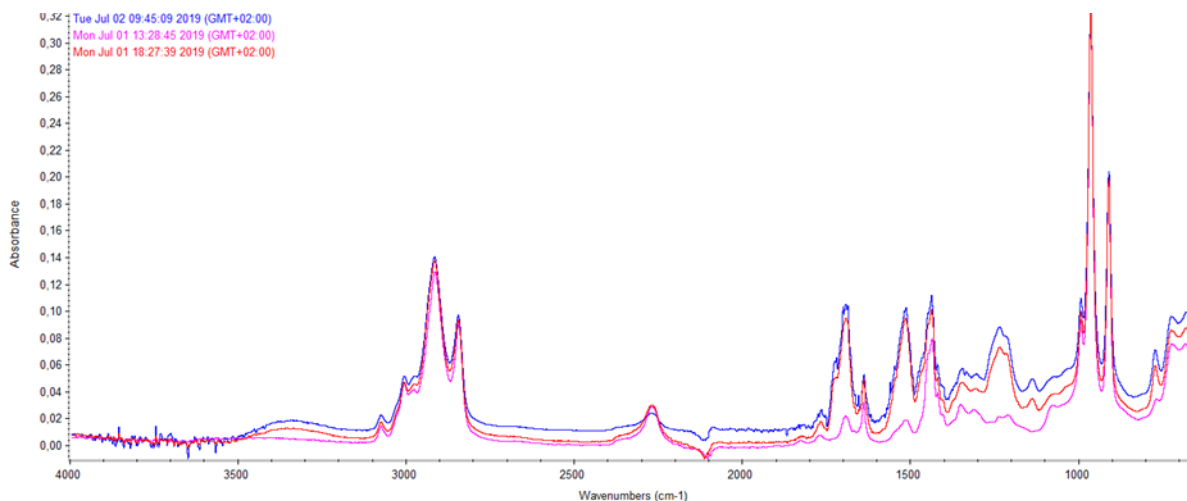
Figur C.5 TGA-kurve av herdeprøve H3



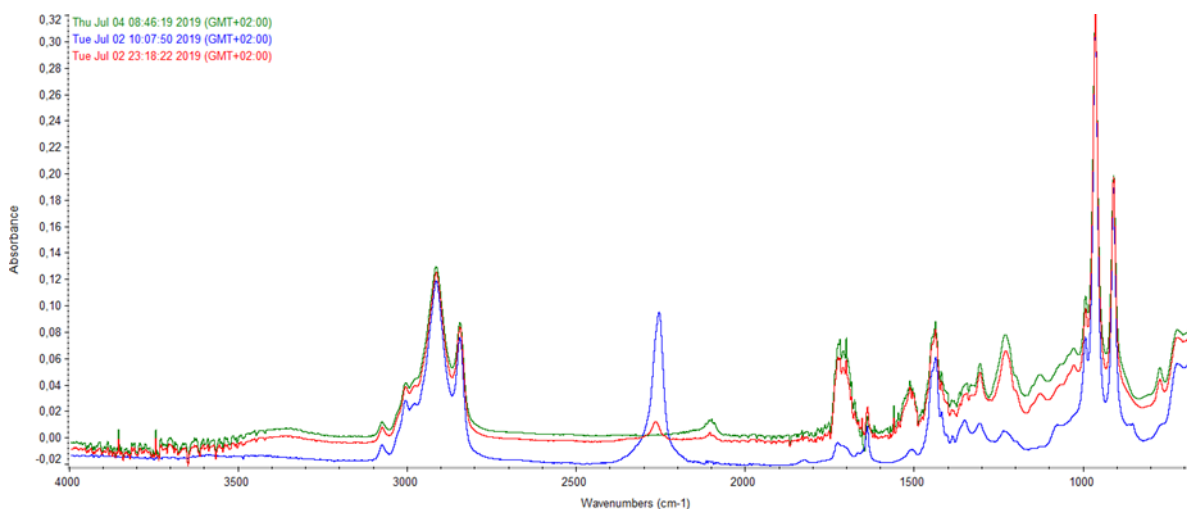
Figur C.6 TGA-kurve av herdeprøve H3

## D FTIR-spektre

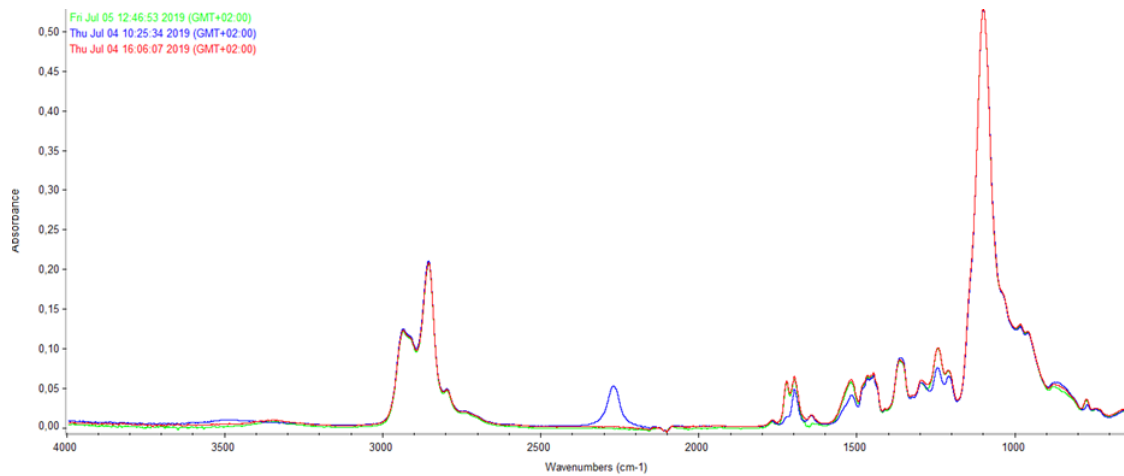
FTIR-spektre for alle herdeforsøkene er vist i Figurene D.1–D.15. Spektre fra start, slutt og omtrent midtveis i herdemålingen er tatt med. Unntakene er H5 og H7-b, der spektre kun ble tatt opp etter endt herding.



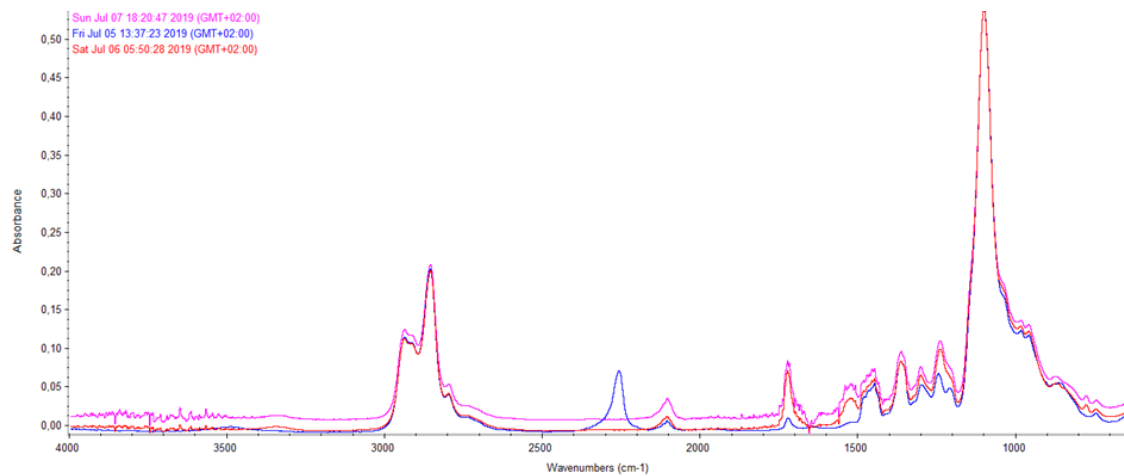
Figur D.1 FTIR-spektre av H1 under herding



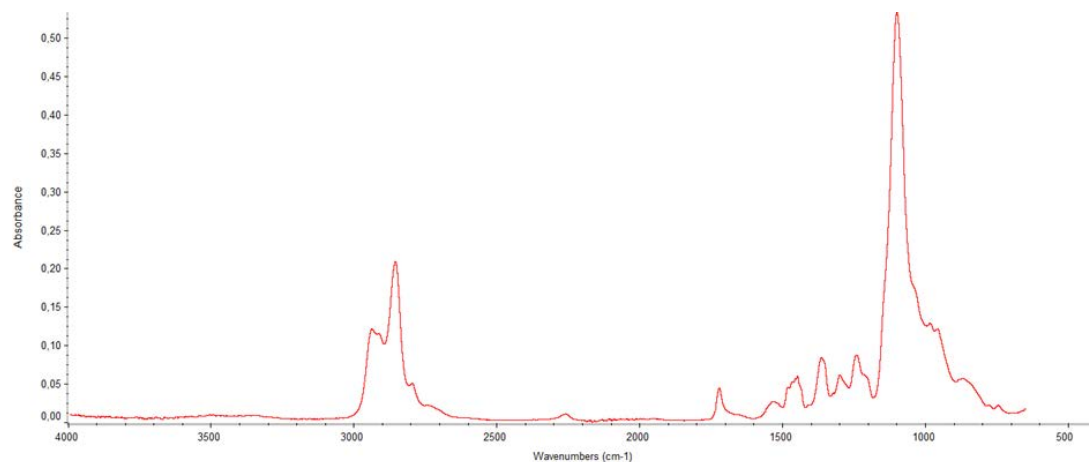
Figur D.2 FTIR-spektre av H2 under herding



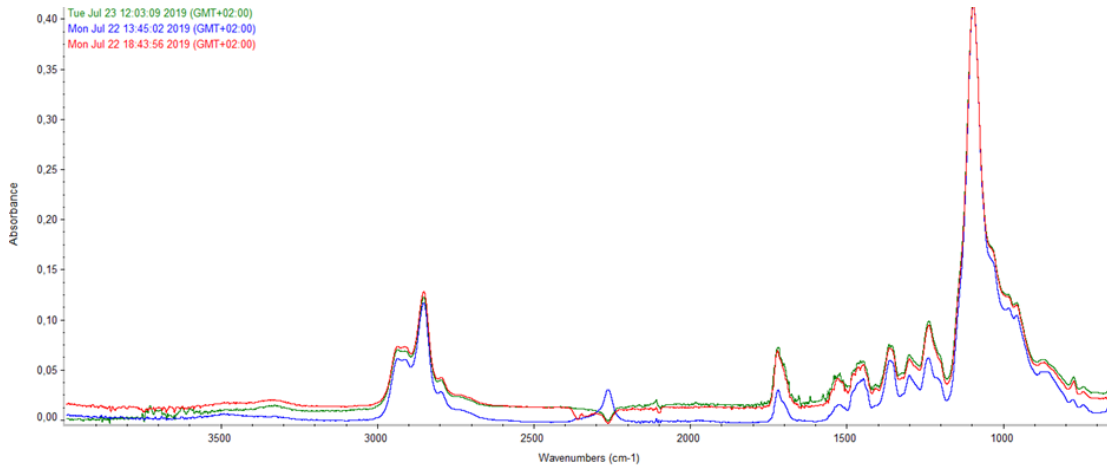
Figur D.3 FTIR-spektre av H3 under herding



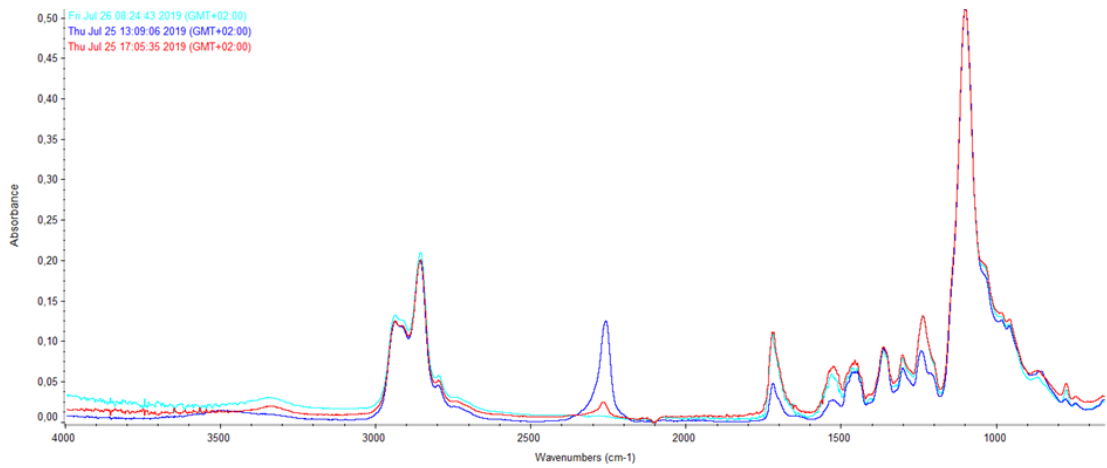
Figur D.4 FTIR-spektre av H4 under herding



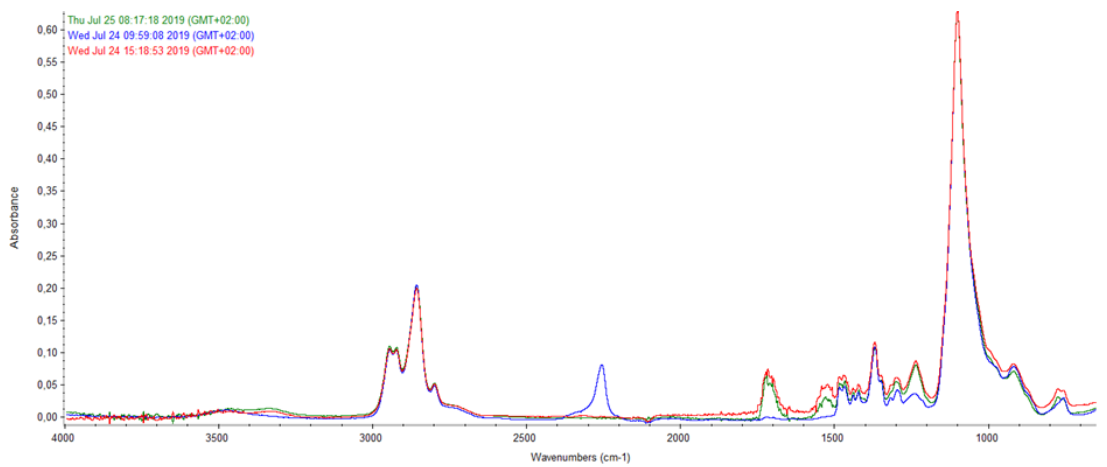
Figur D.5 FTIR-spekter av H5 etter herding



Figur D.6 FTIR-spektre av H6-a under herding

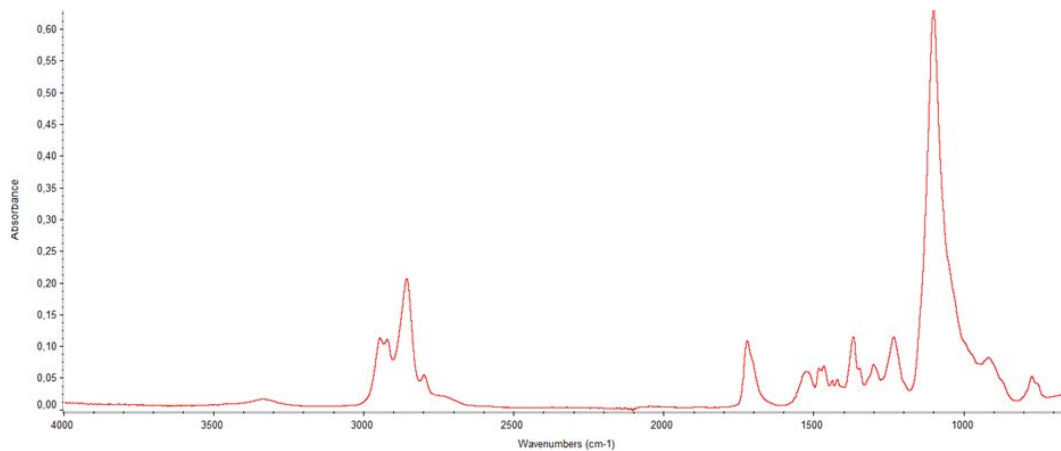


Figur D.7 FTIR-spektre av H6-b under herding

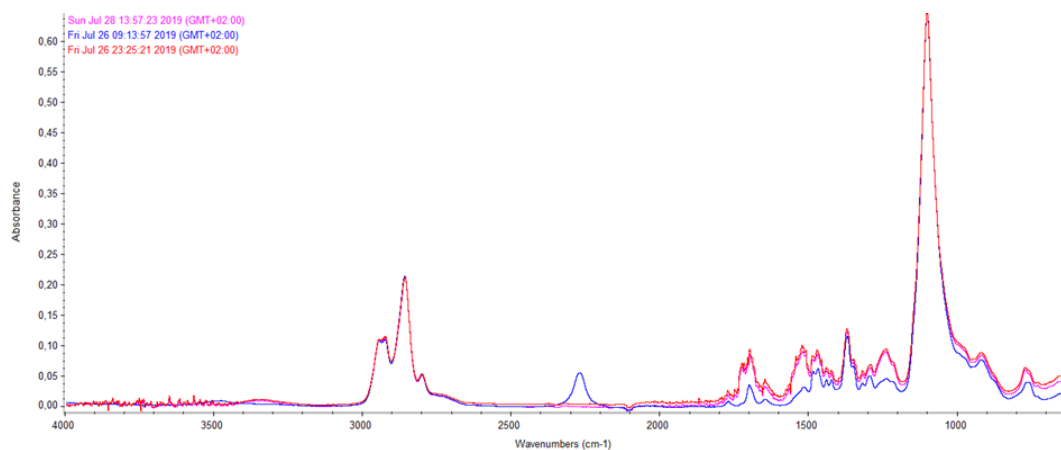


Figur D.8 FTIR-spektre av H7-a under herding

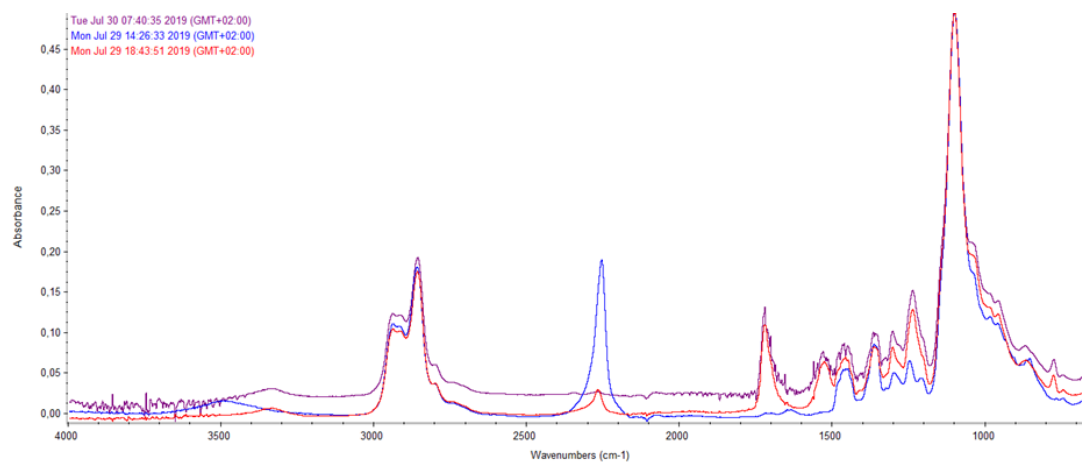




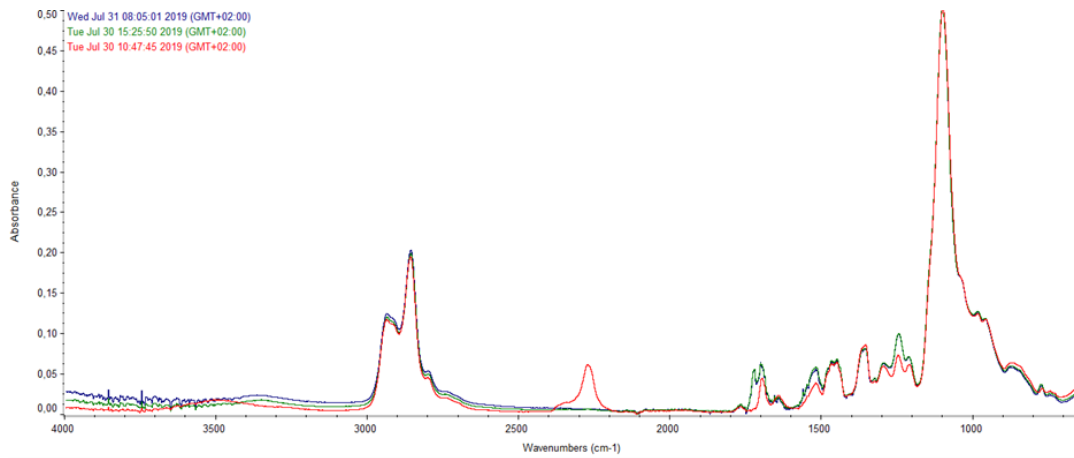
Figur D.9 FTIR-spekter av H7-b etter herding



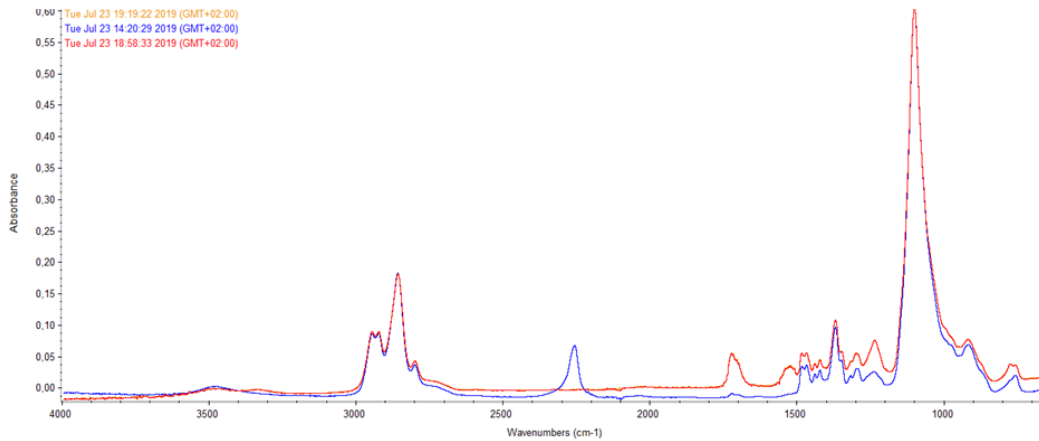
Figur D.10 FTIR-spektre av H8 under herding



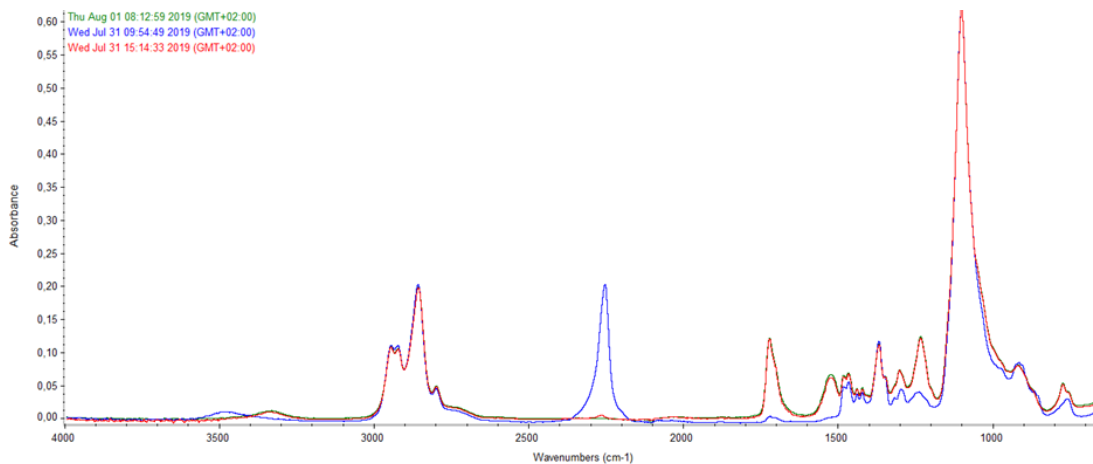
Figur D.11 FTIR-spektre av H9 under herding



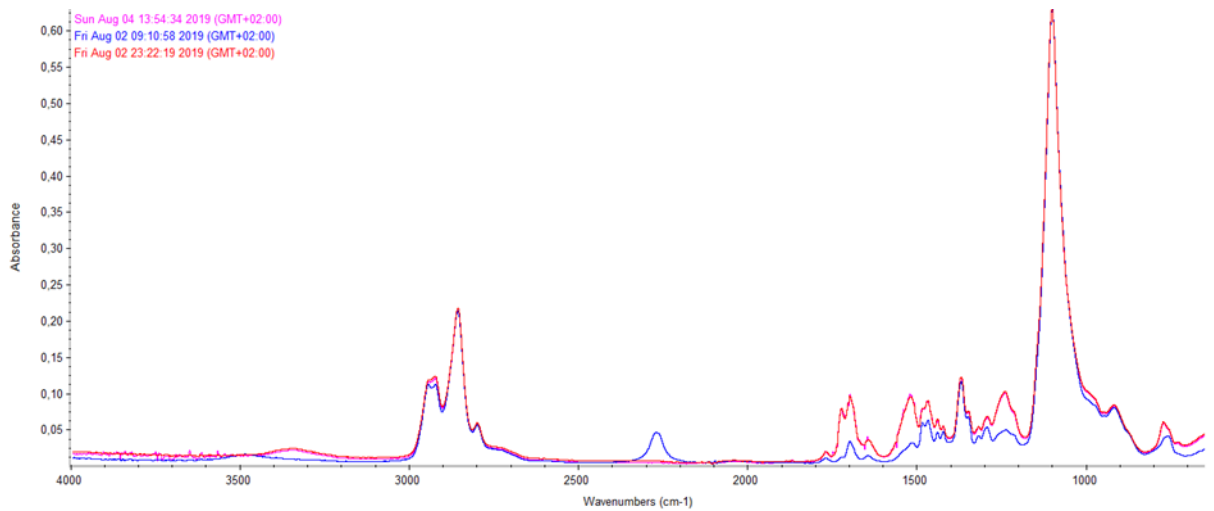
Figur D.12 FTIR-spektre av H10 under herding



Figur D.13 FTIR-spektre av H11-a under herding

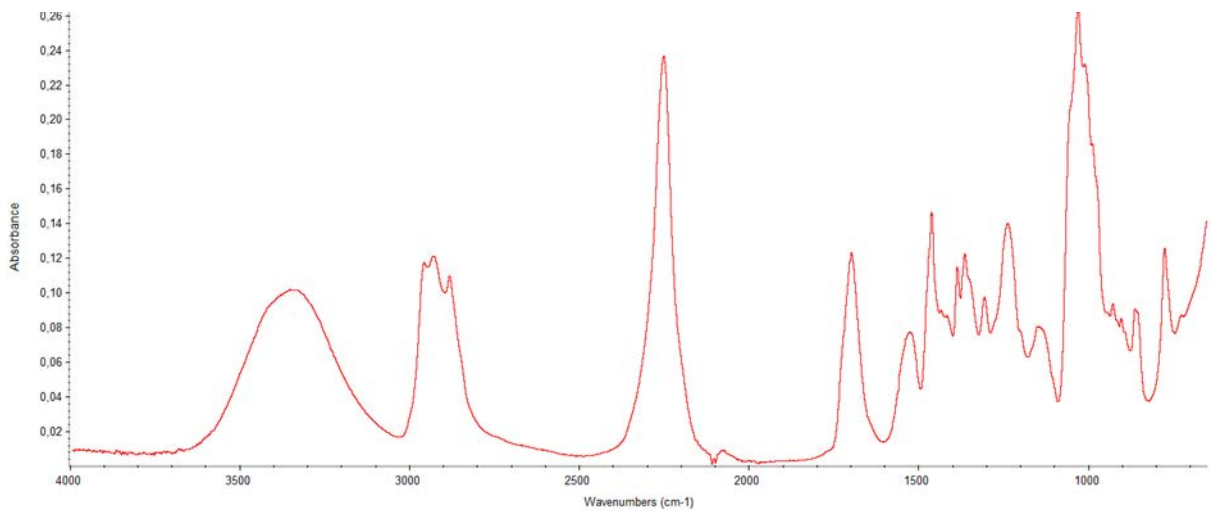


Figur D.14 FTIR-spektre av H11-b under herding

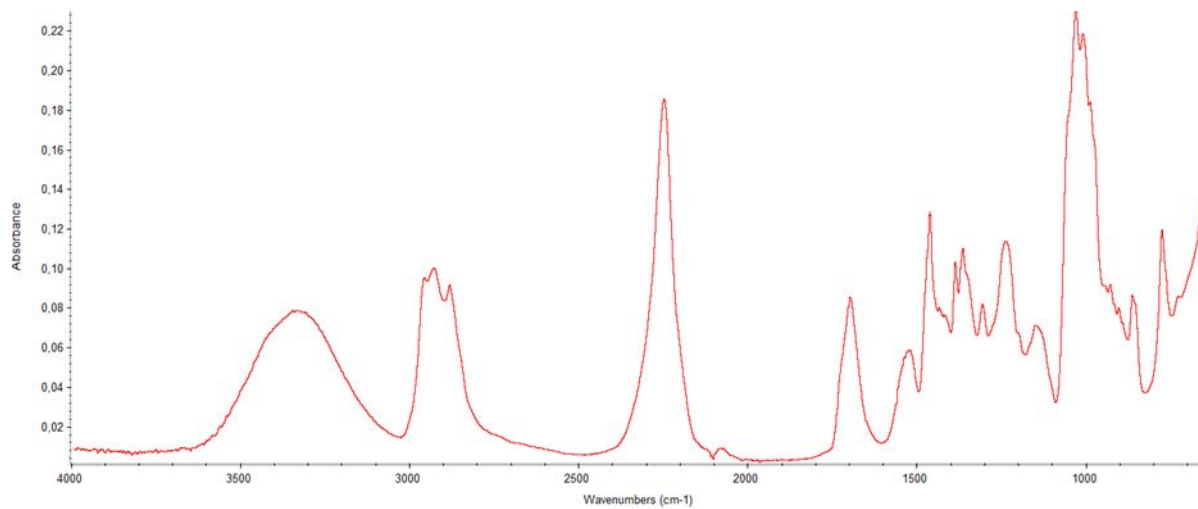


Figur D.15 FTIR-spektre av H12 under herding

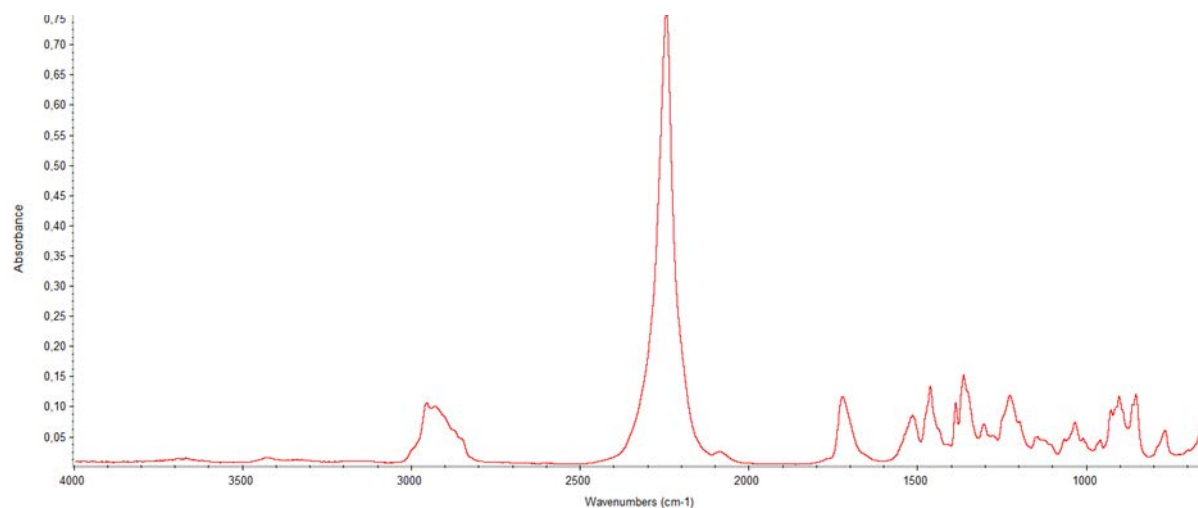
Spektre fra reaktivitetstestene er vist i (Figur D.16–D.21). Spektre av TMP/IPDI-blandingene (Figur D.16–D.18) er imidlertid lite beskrivende, ettersom prøvene ikke var homogene, og det derfor ikke var mulig å styre om spektrene ble tatt opp av den flytende eller den faste fasen.



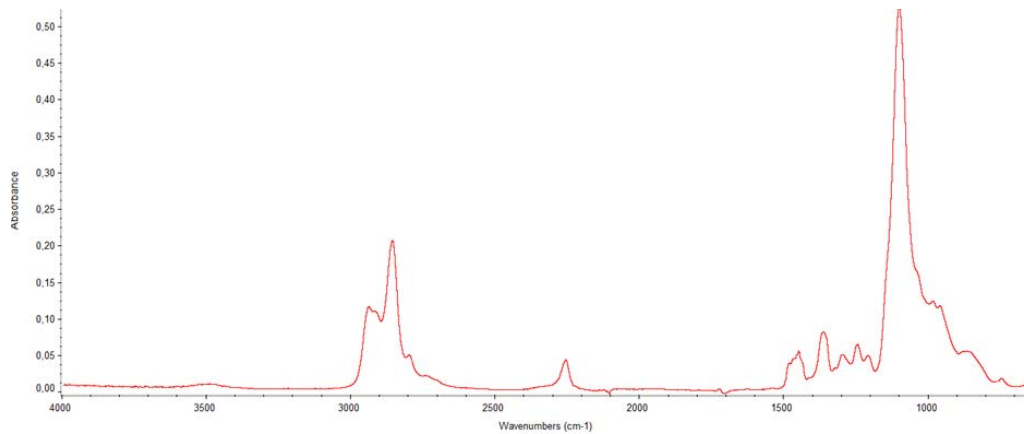
Figur D.16 FTIR-spekter av TMP1 (TMP/IPDI,  $c/p = 0,82$ ) etter herding ved 60 °C i 1 døgn



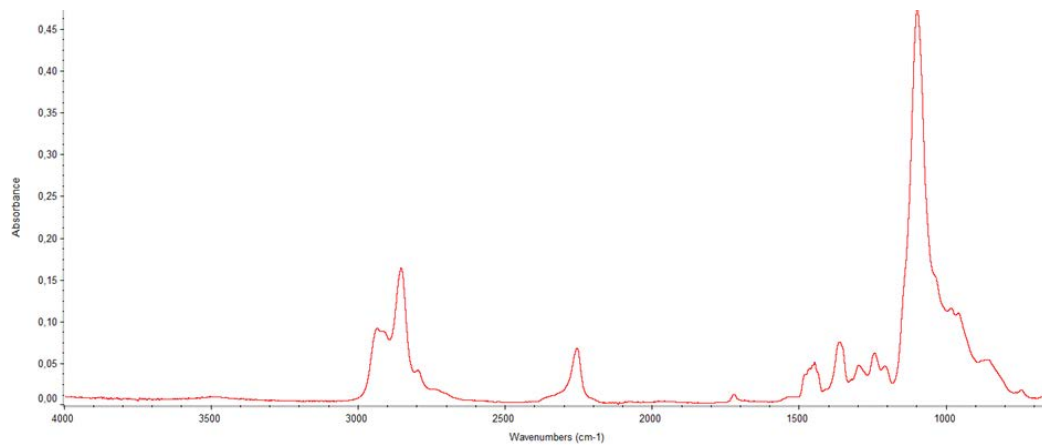
Figur D.17 FTIR-spekter av TMP2 (TMP/IPDI,  $c/p = 1,03$ ) etter herding ved  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  i 1 døgn



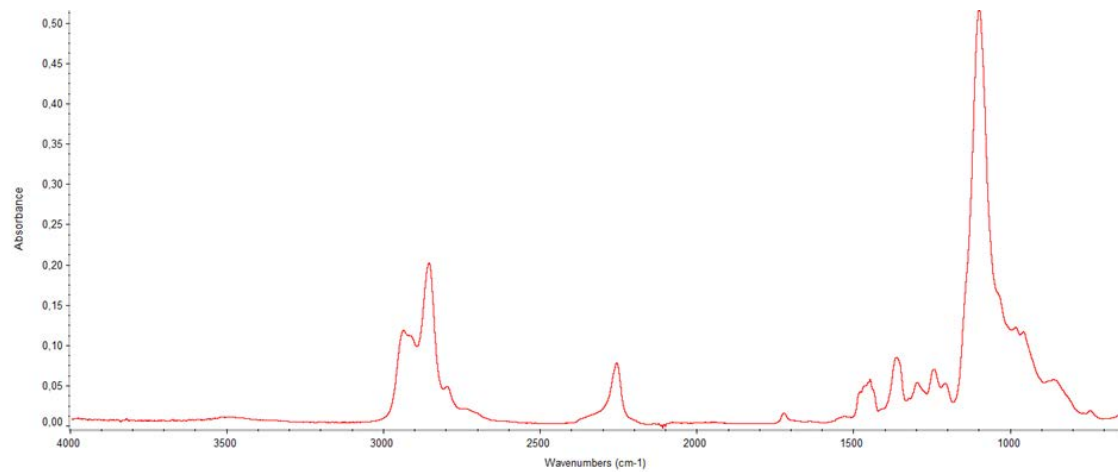
Figur D.18 FTIR-spekter av TMP3 (TMP/IPDI,  $c/p = 1,10$ ) etter herding ved  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  i 1 døgn. Det kan se ut som om kun ureagert IPDI har kommet med ved påføring av prøve på instrumentet.



Figur D.19 FTIR-spekter av TPEG1 (TPEG<sub>std</sub>/IPDI,  $c/p = 0,78$ ) etter herding (60 °C, 1 døgn)



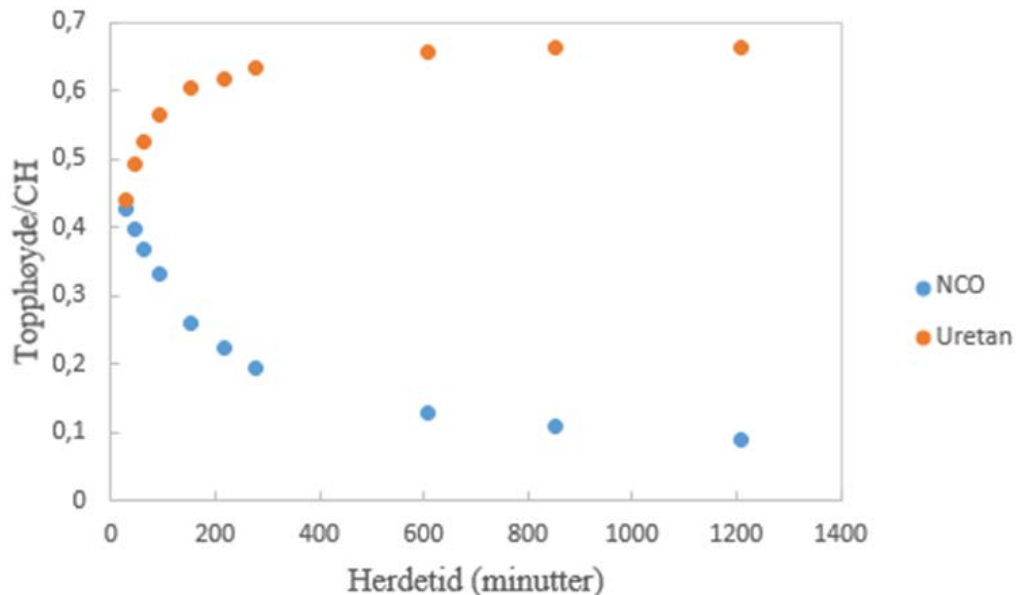
Figur D.20 FTIR-spekter av TPEG2 (TPEG<sub>std</sub>/IPDI,  $c/p = 1,07$ ) etter herding (60 °C, 1 døgn)



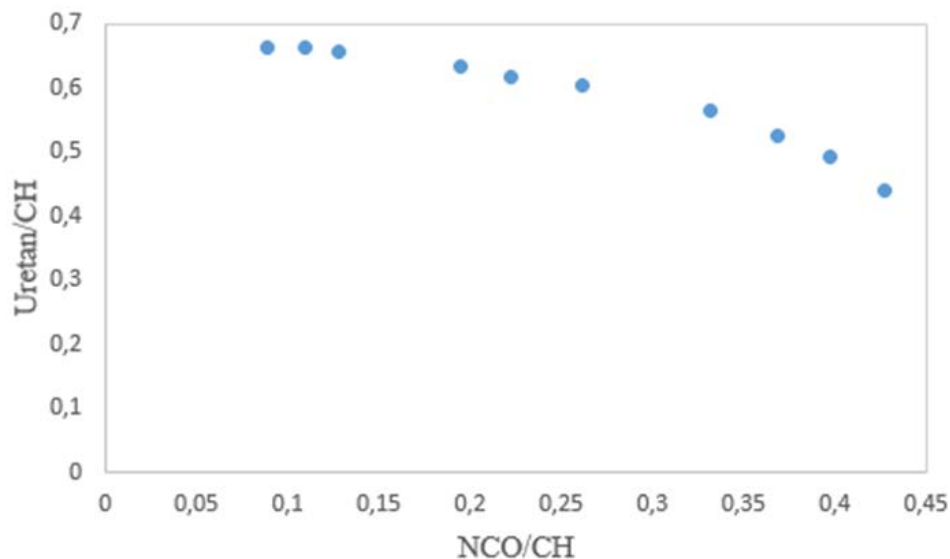
Figur D.21 FTIR-spekter av TPEG3 (TPEG<sub>std</sub>/IPDI,  $c/p = 1,25$ ) etter herding (60 °C, 1 døgn)

## E Herdeforløp karakterisert ved FTIR

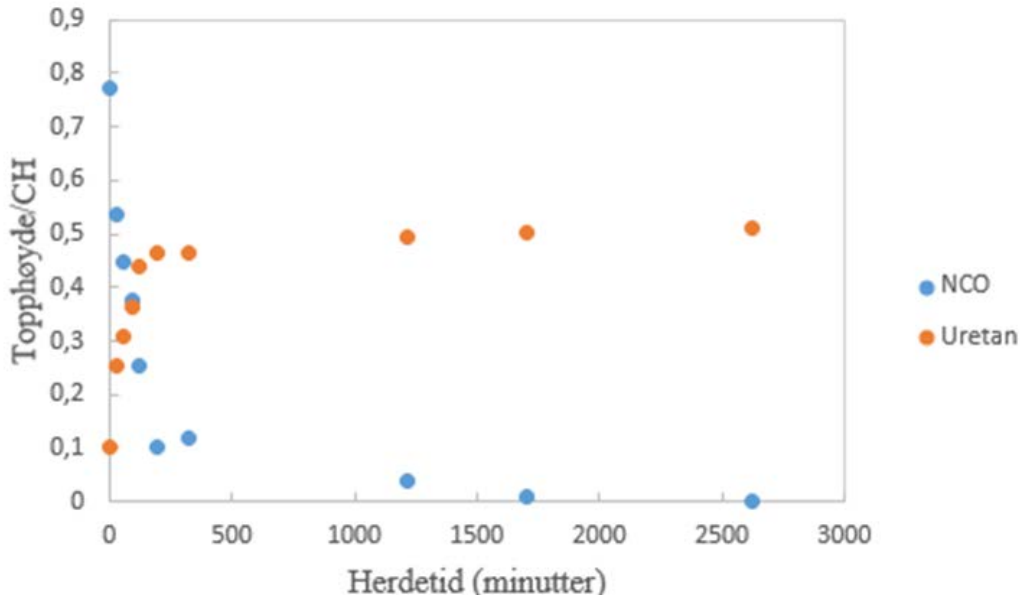
Figurene E.1–E.26 viser herdeforløp og plott av topphøyde uretanbånd mot topphøyde NCO-bånd for alle prøvene. FTIR-data mangler for prøve H7-b.



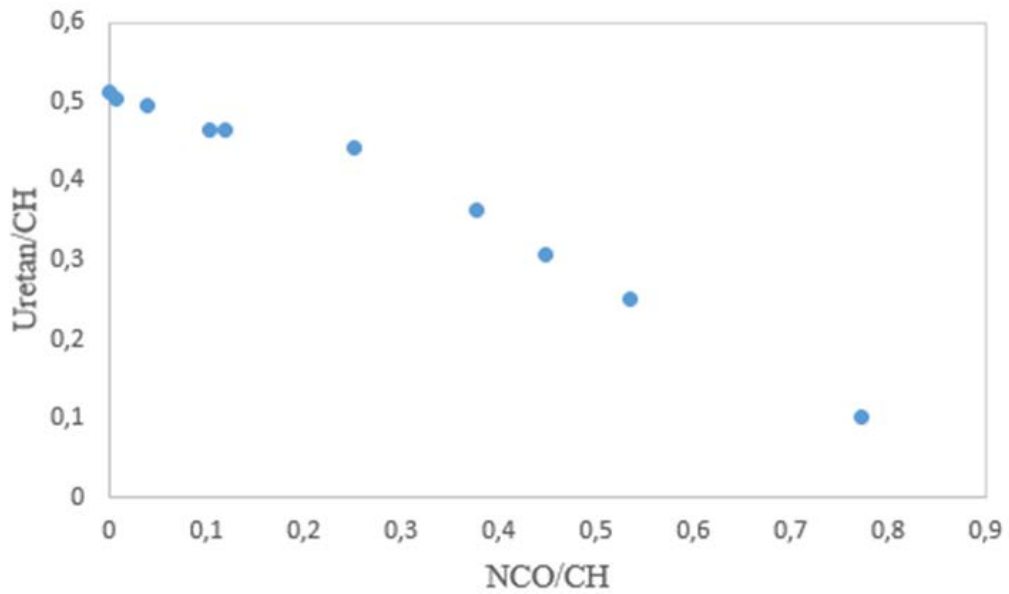
Figur E.1 Herdeforløp for H1. Verdien for første måling er ikke tatt med pga. dårlig blandbarhet av HTPB og N100



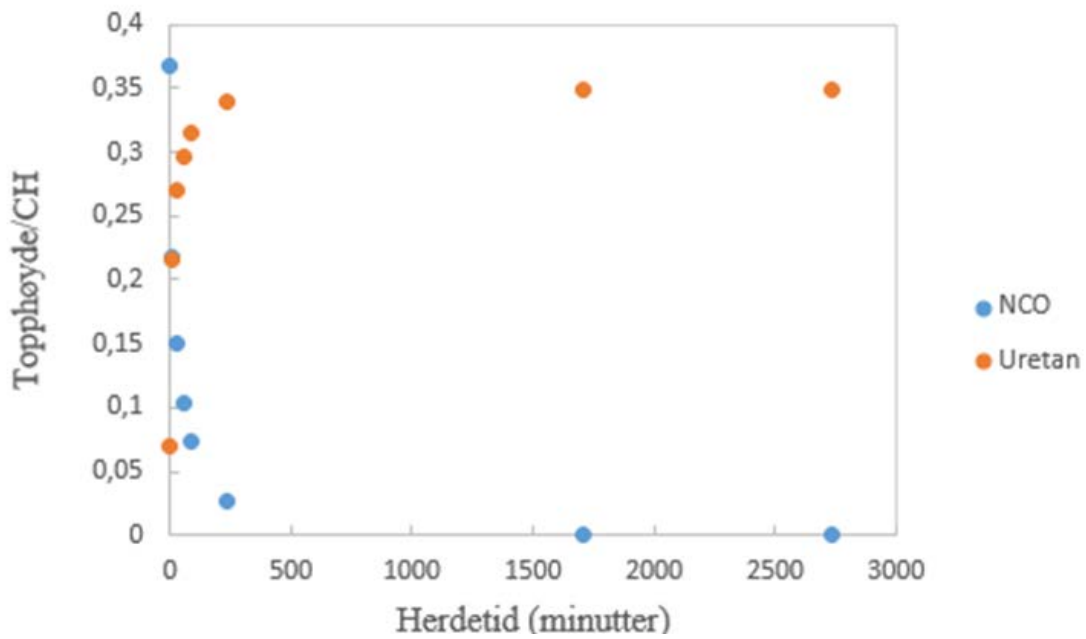
Figur E.2 Topp høyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H1



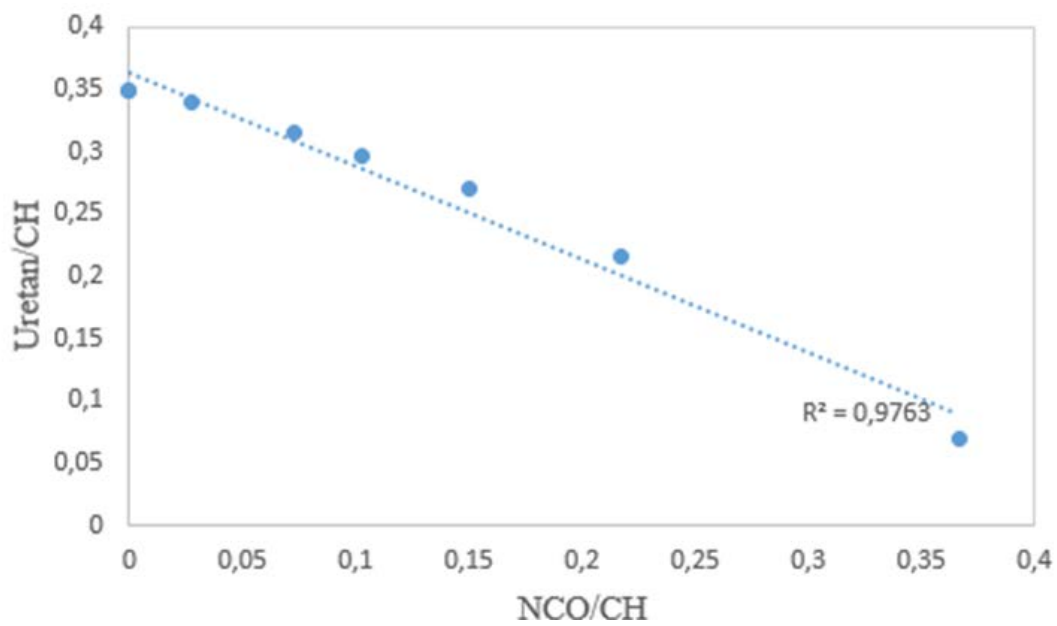
Figur E.3 Herdeforløp for H2



Figur E.4 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H2

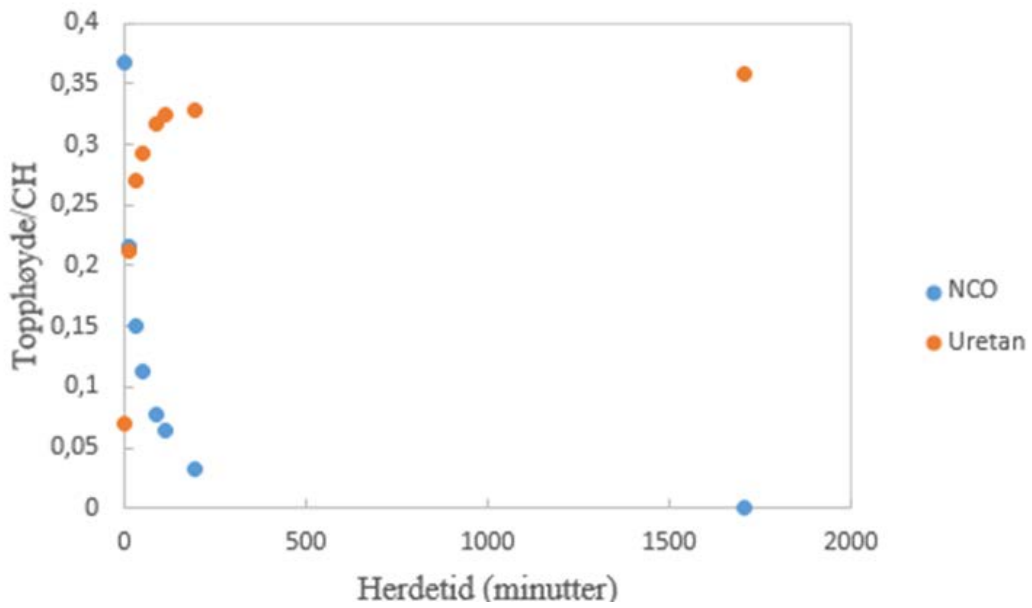


Figur E.5 Herdeforløp for H3

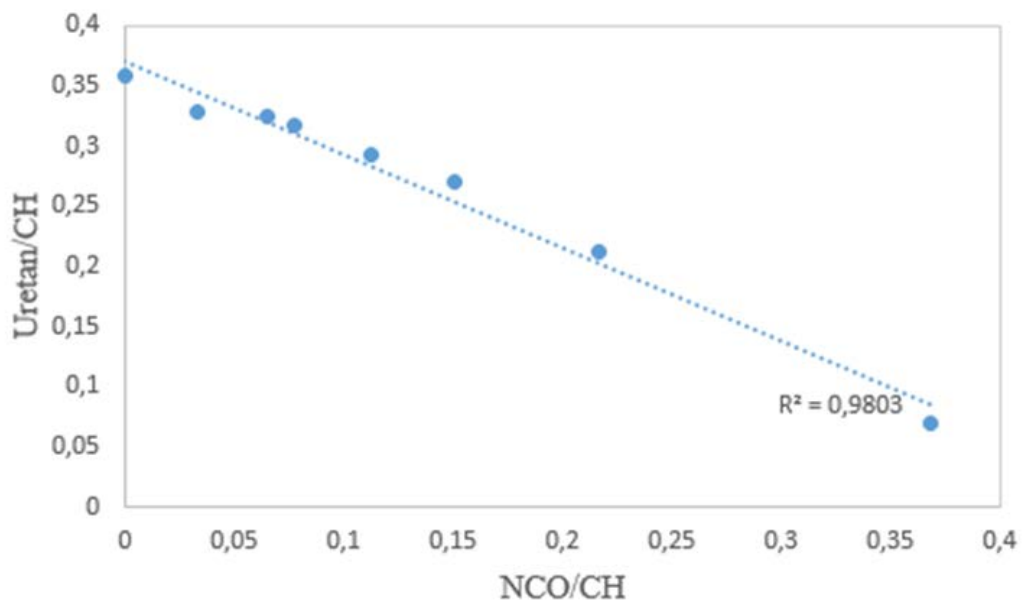


Figur E.6 Topp høyde av uretanbånd som funksjon av topp høyde av NCO-bånd for H3

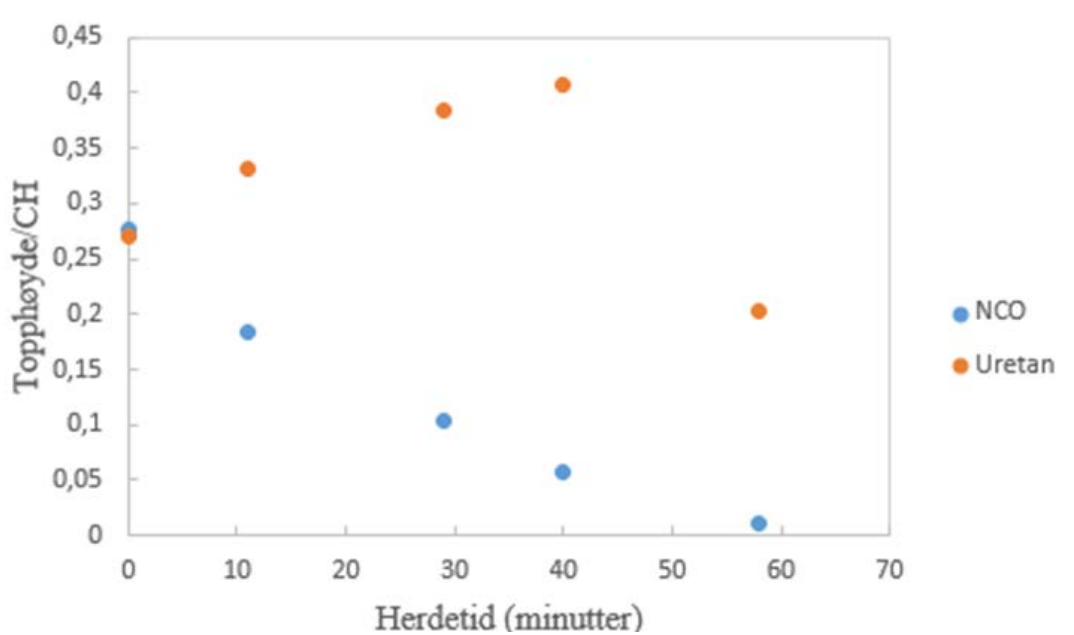




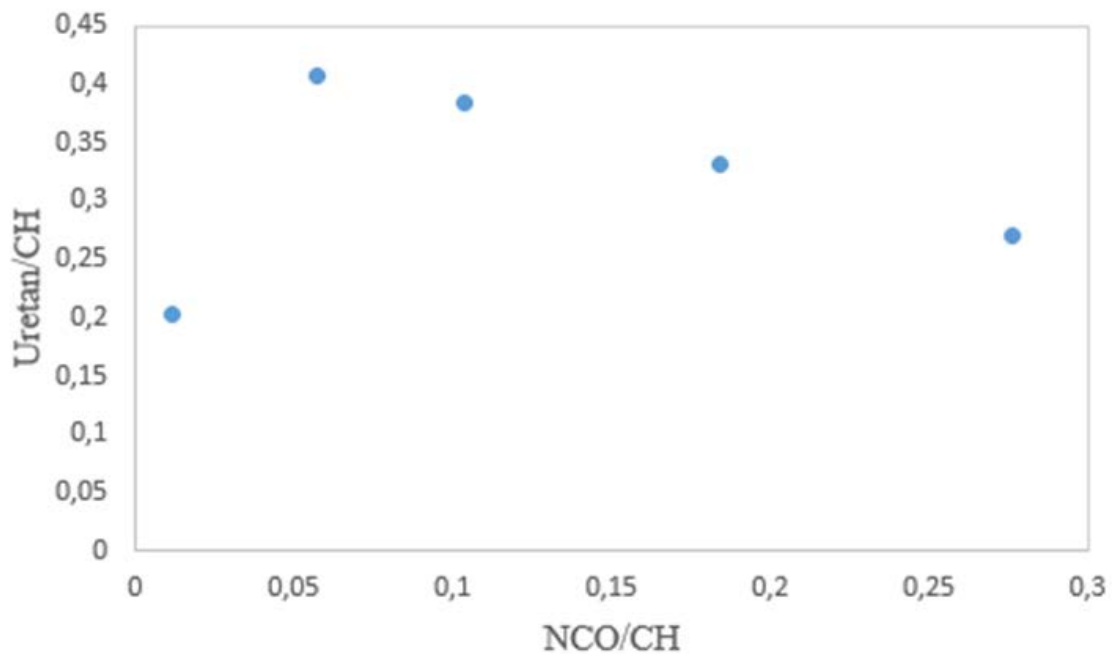
Figur E.7 Herdeforløp for H4



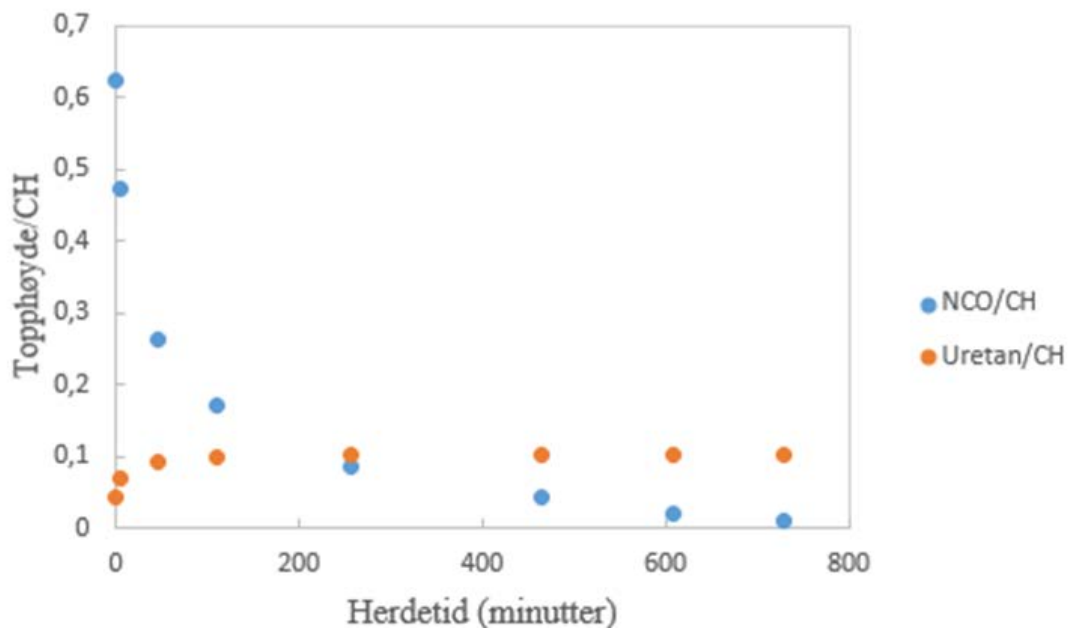
Figur E.8 Toppøyde av uretanbånd som funksjon av toppøyde av NCO-bånd for H4



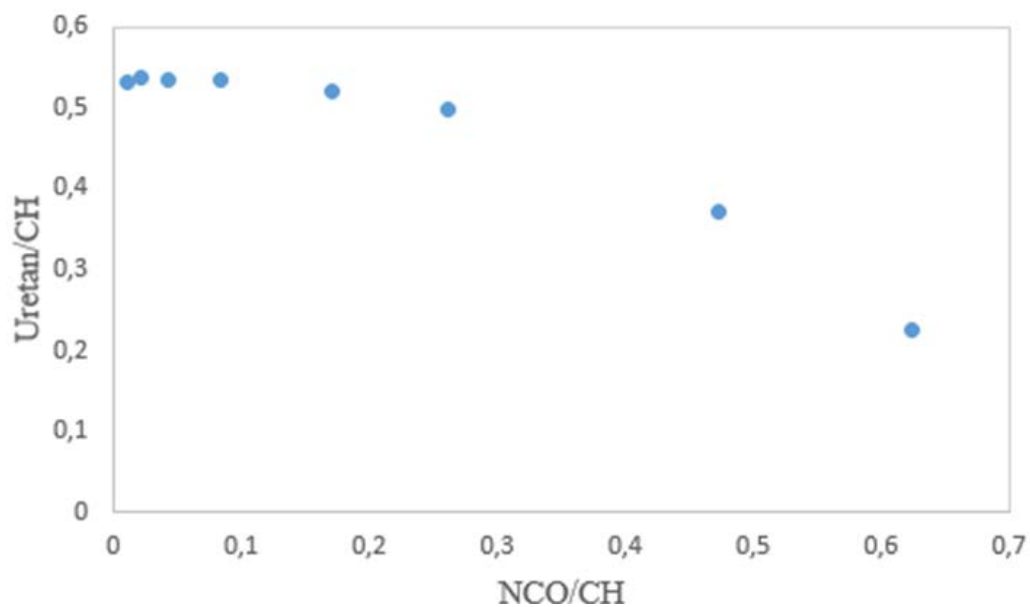
Figur E.9 Herdeforløp for H6-a. Den plutselige reduksjonen av uretan mot slutten av herdetiden skyldes at prøven fremdeles var så flytende at den hadde rent av diamantperlen på IR-instrumentet. c/p var for lav til at blandingen herdet.



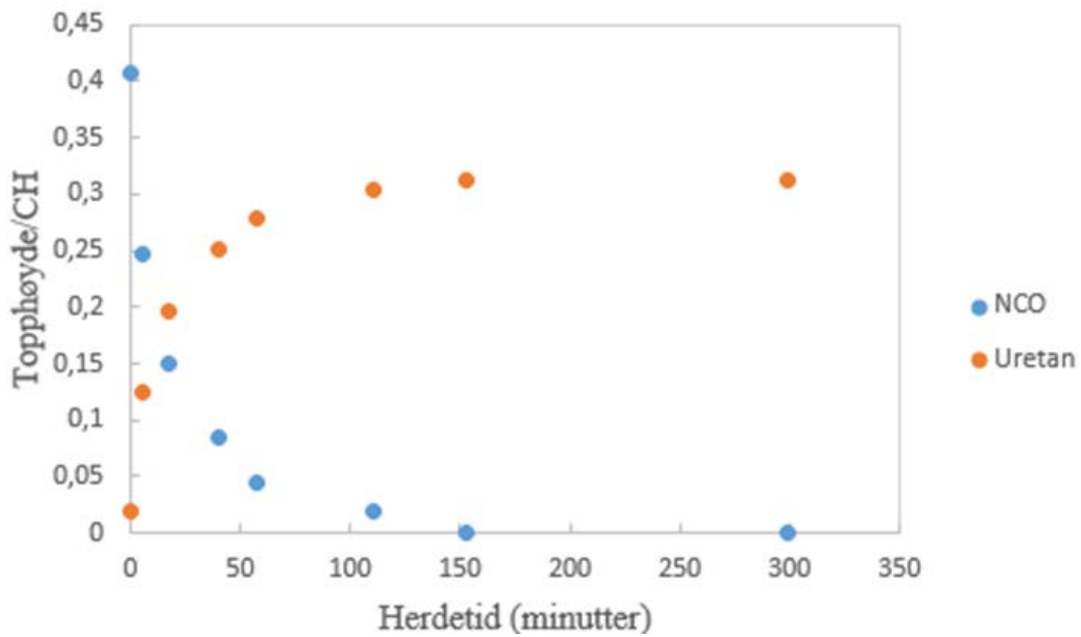
Figur E.10 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H6-a. Reduksjonen av uretan mot slutten av herdetiden vises her i første punkt.



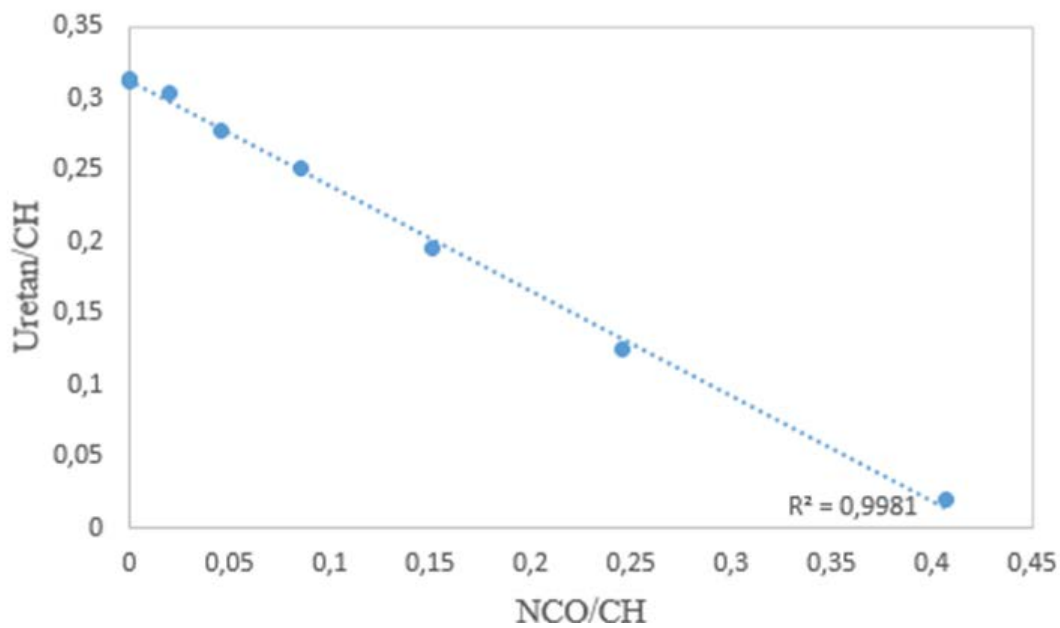
Figur E.11 Herdeforløp for H6-b



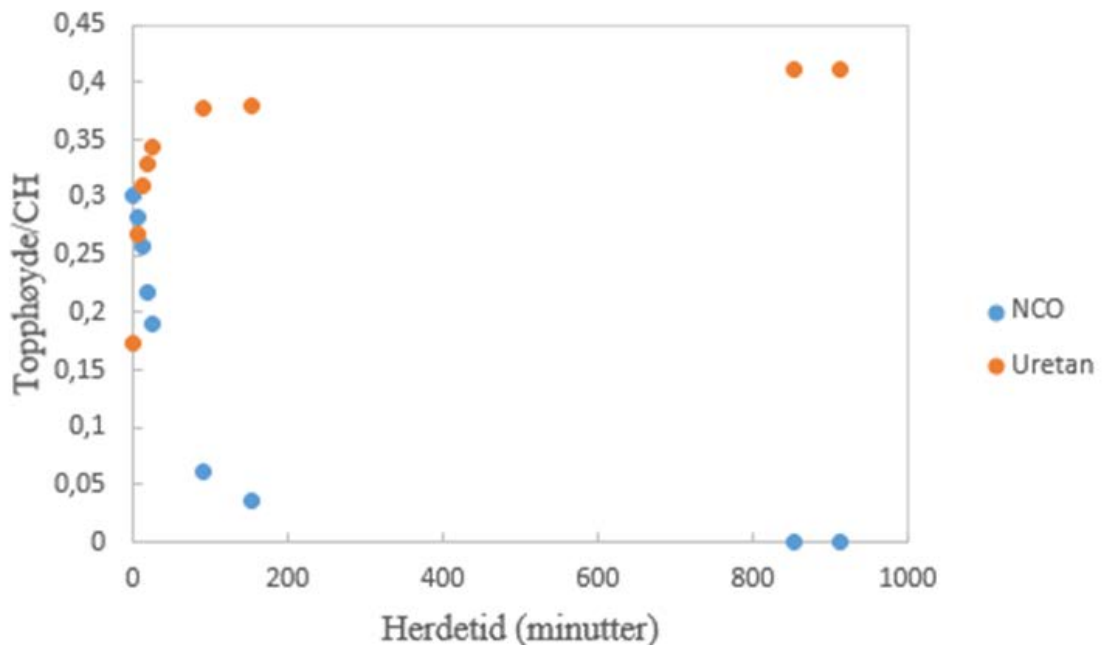
Figur E.12 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H6-b



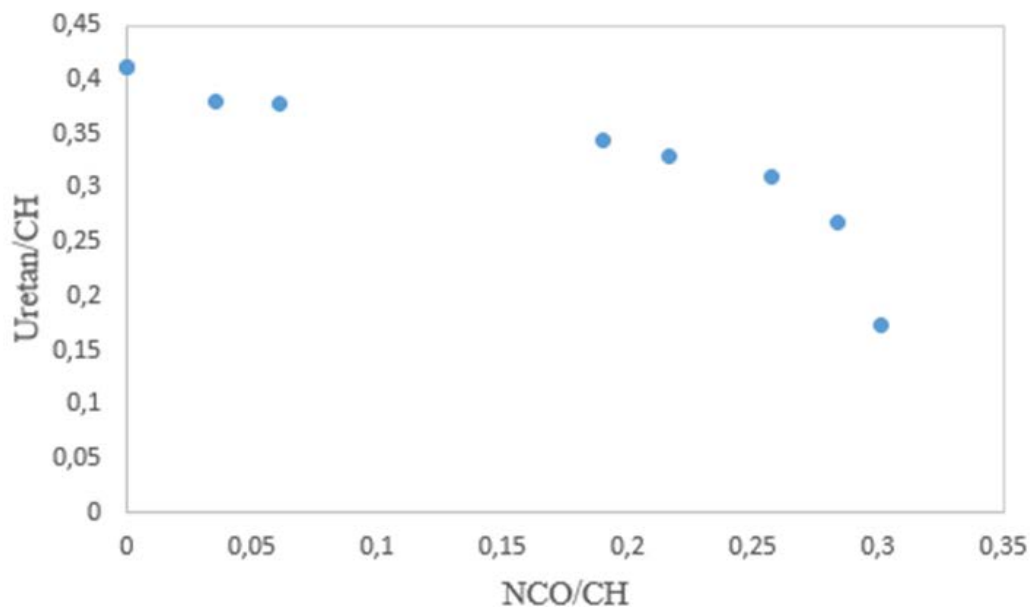
Figur E.13 Herdeforløp for H7-a



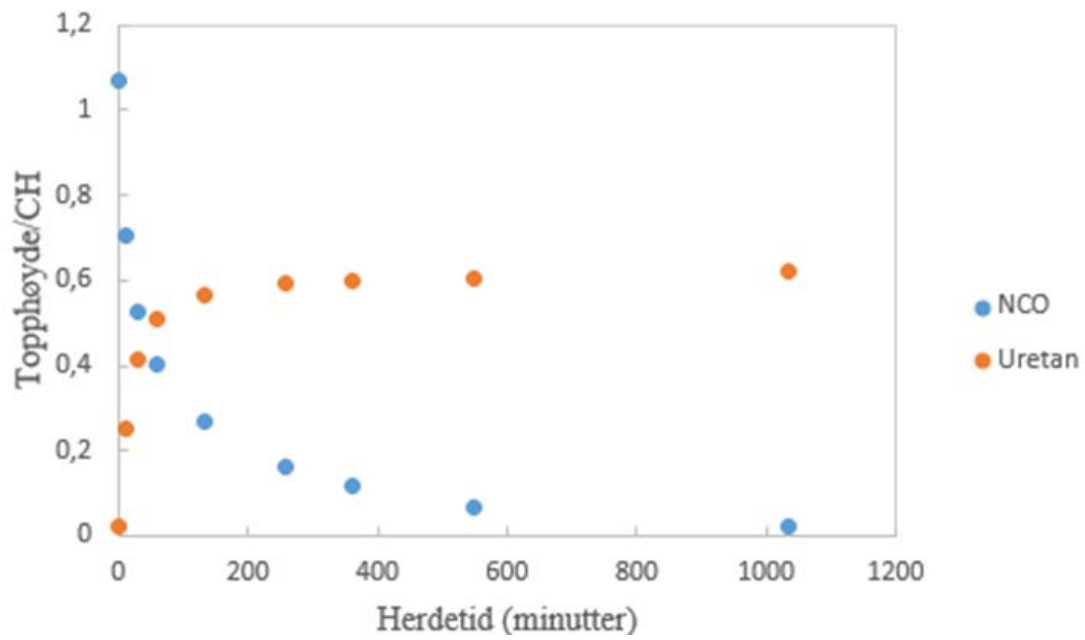
Figur E.14 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H7-a



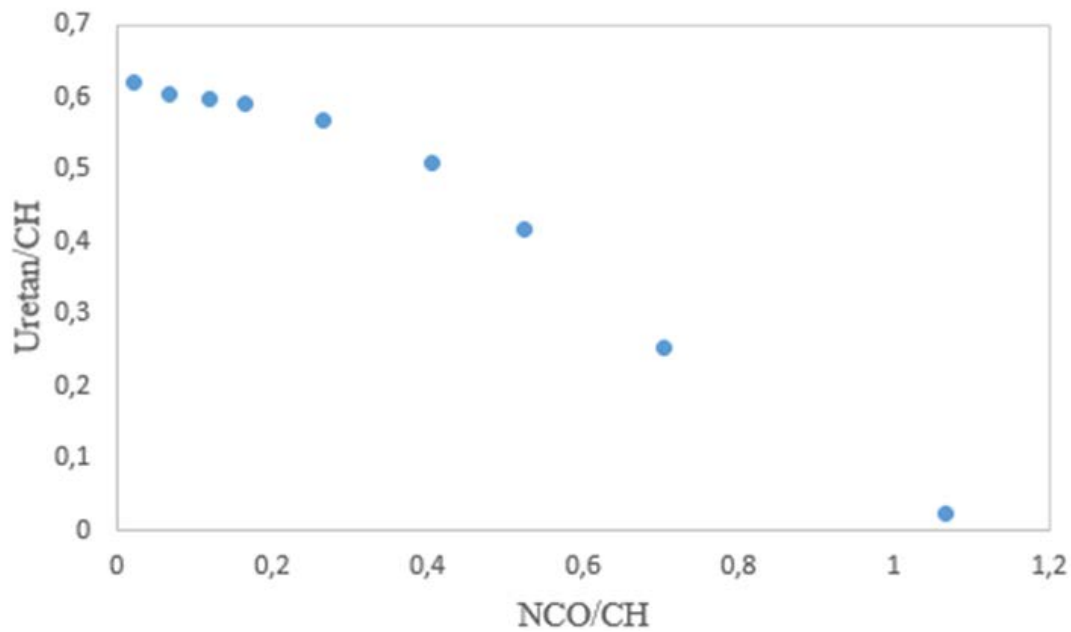
Figur E.15 Herdeforløp for H8



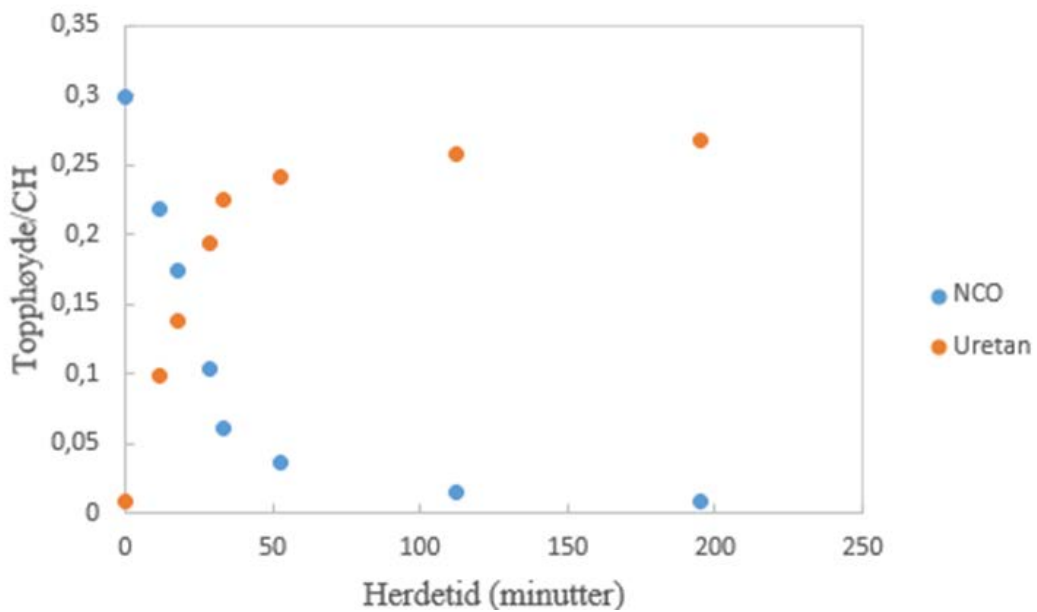
Figur E.16 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H8



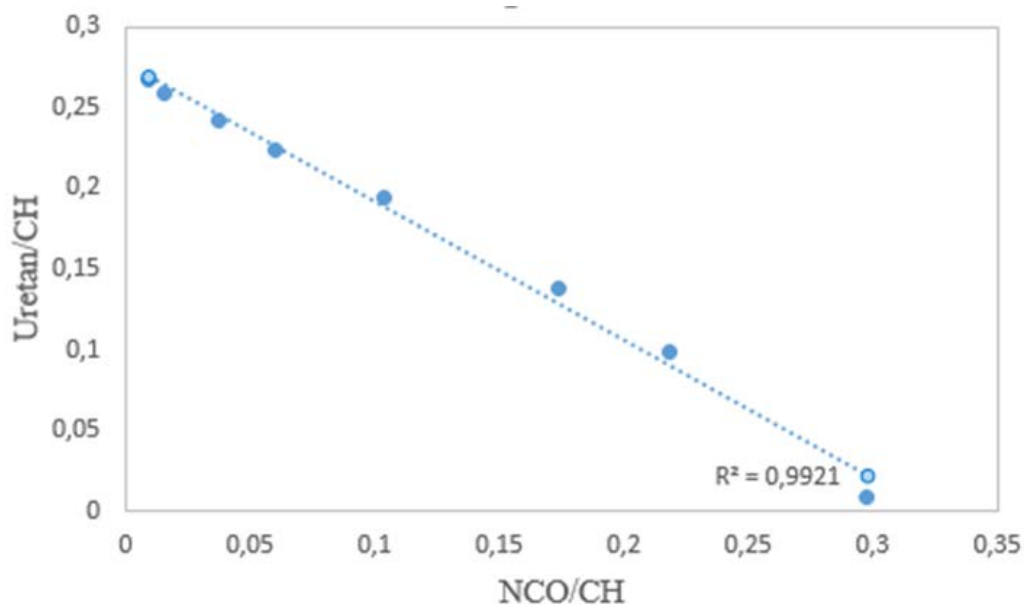
Figur E.17 Herdeforløp for H9



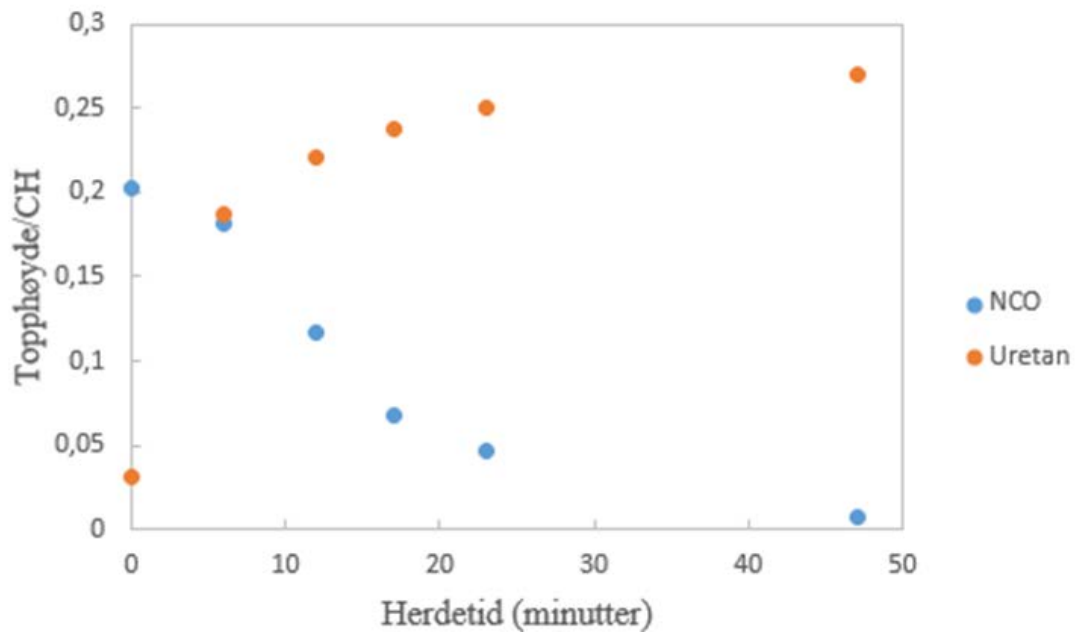
Figur E.18 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H9



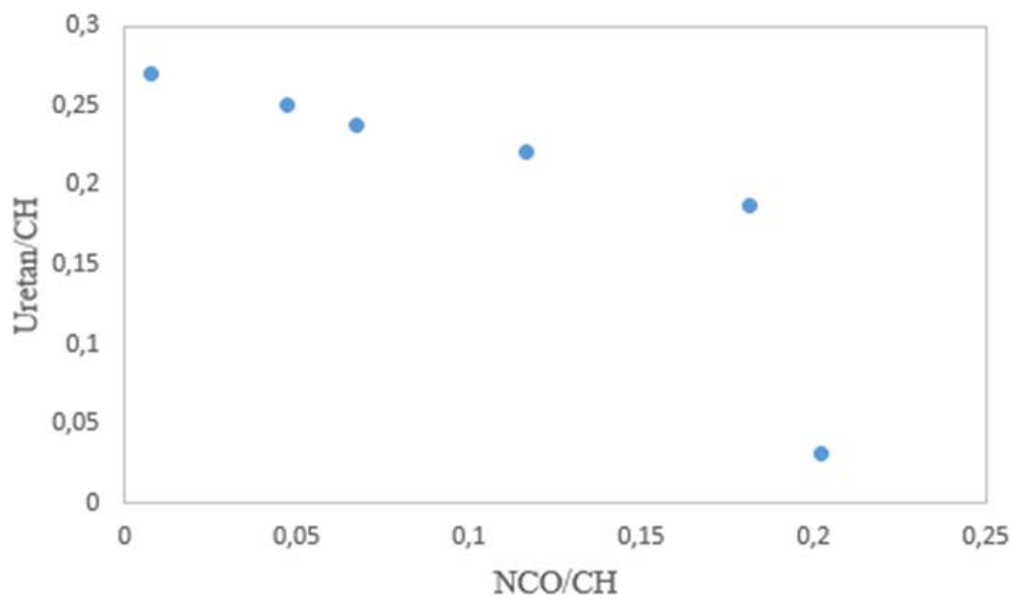
Figur E.19 Herdeforløp for H10



Figur E.20 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H10

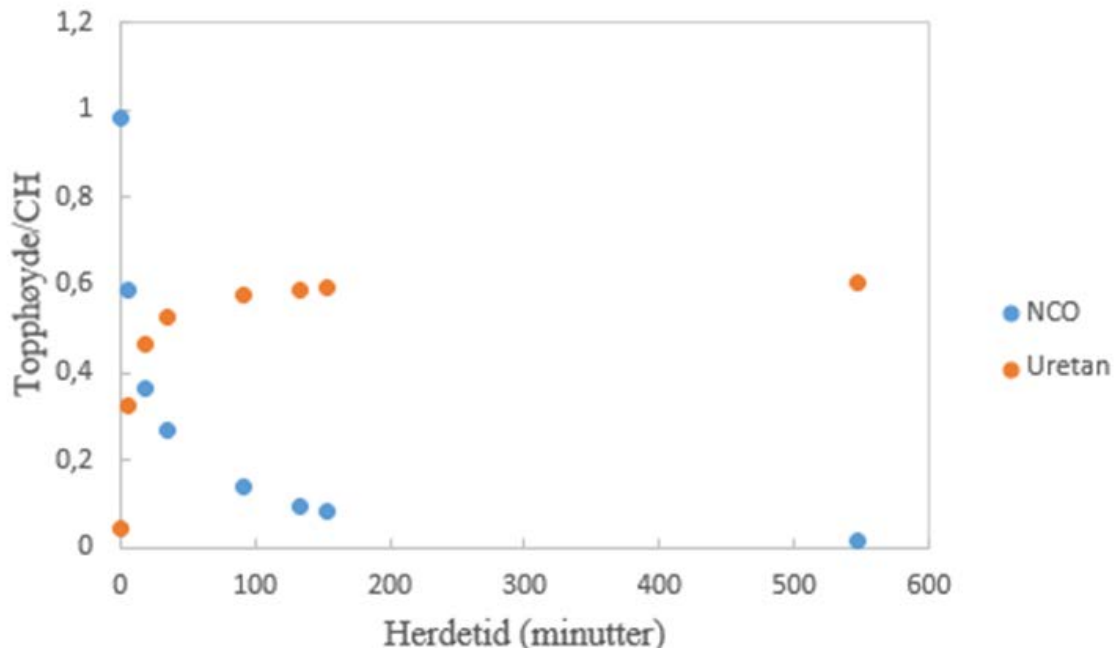


Figur E.21 Herdeforløp for H11-a

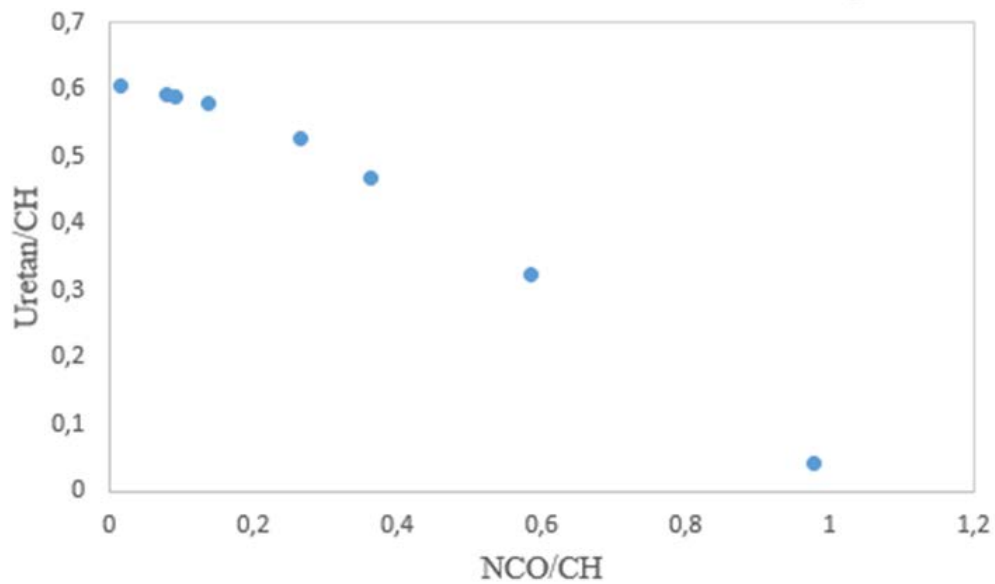


Figur E.22 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H11-a

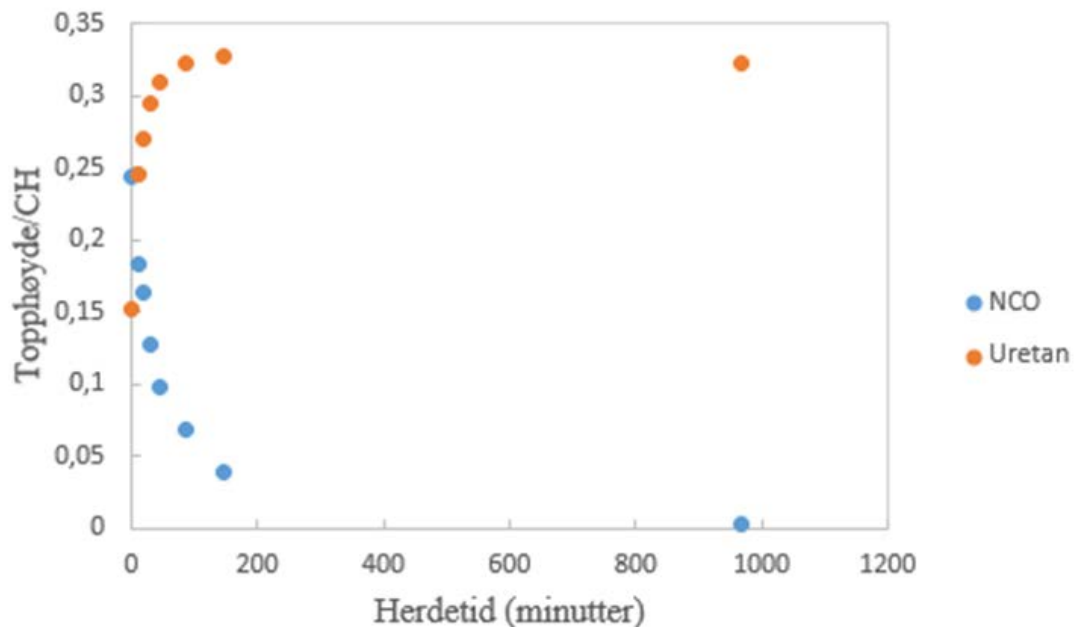




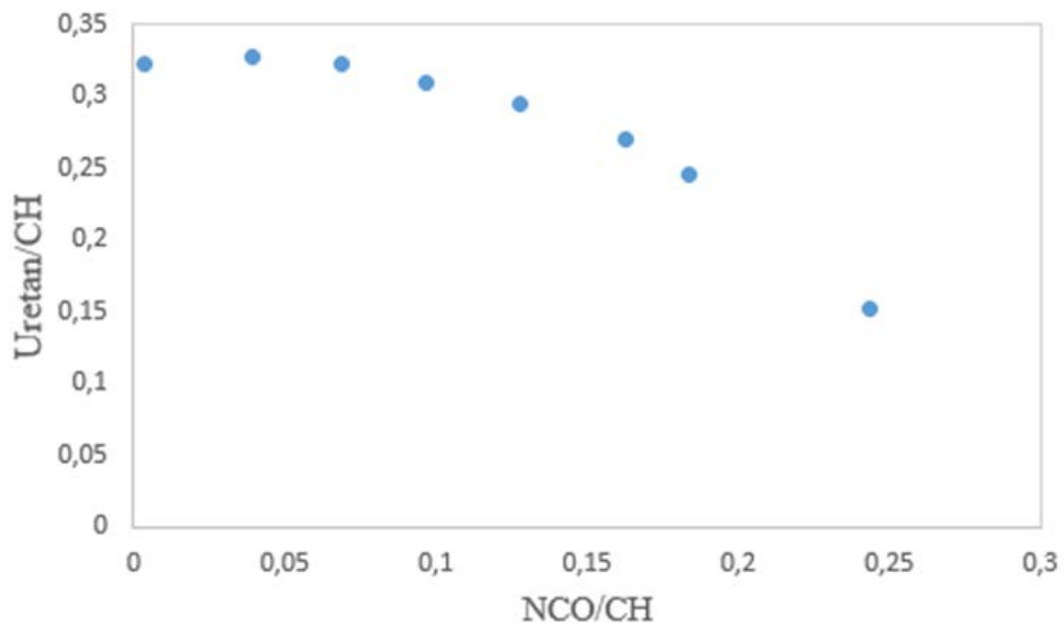
Figur E.23 Herdeforløp for H11-b



Figur E.24 Topphøyde av uretanbånd som funksjon av topphøyde av NCO-bånd for H11-b



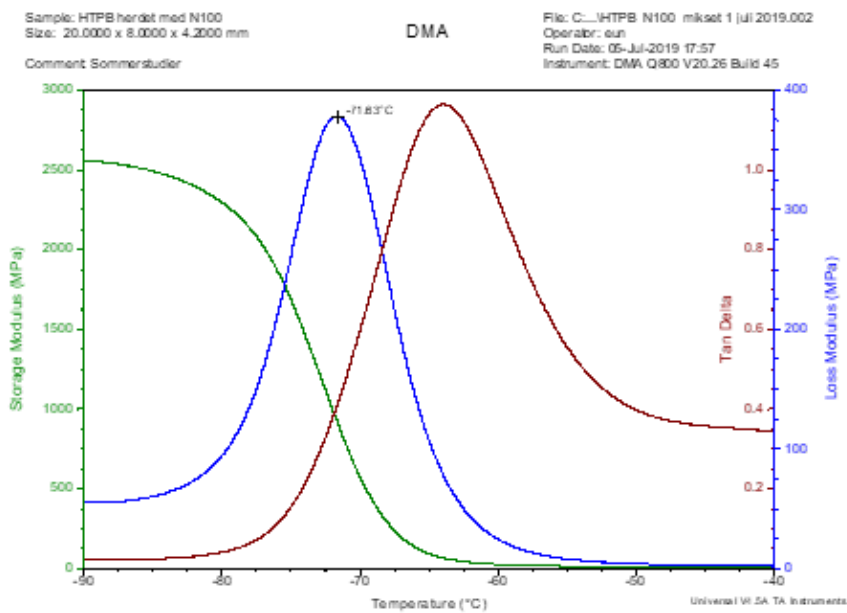
Figur E.25 Herdeforløp for H12



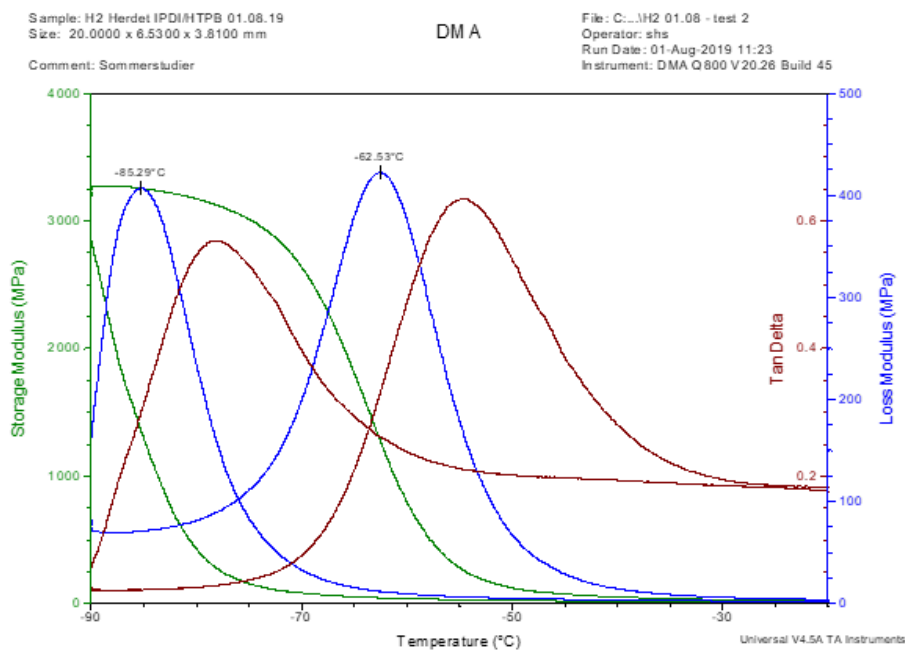
Figur E.26 Toppøyde av uretanbånd som funksjon av toppøyde av NCO-bånd for H12

## F DMA-kurver

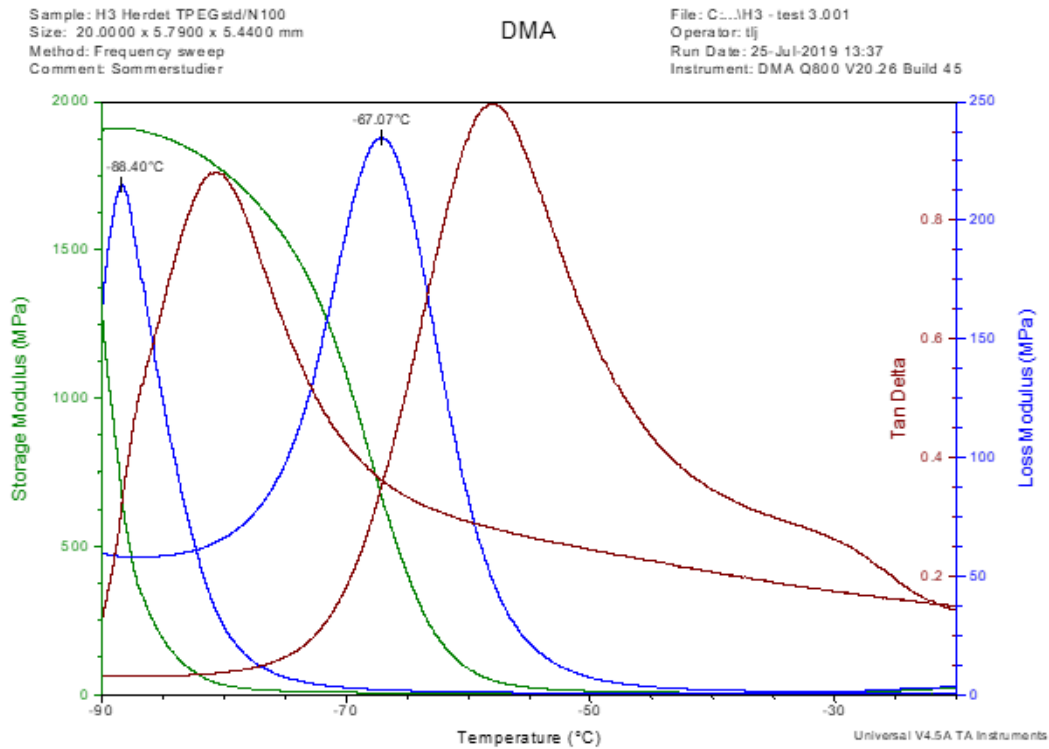
Figurene F.1–F.6 viser lagringsmodul ( $E'$ ), tapsmodul ( $E''$ ) og  $\tan \delta$  for de herdede prøvene, målt med DMA.



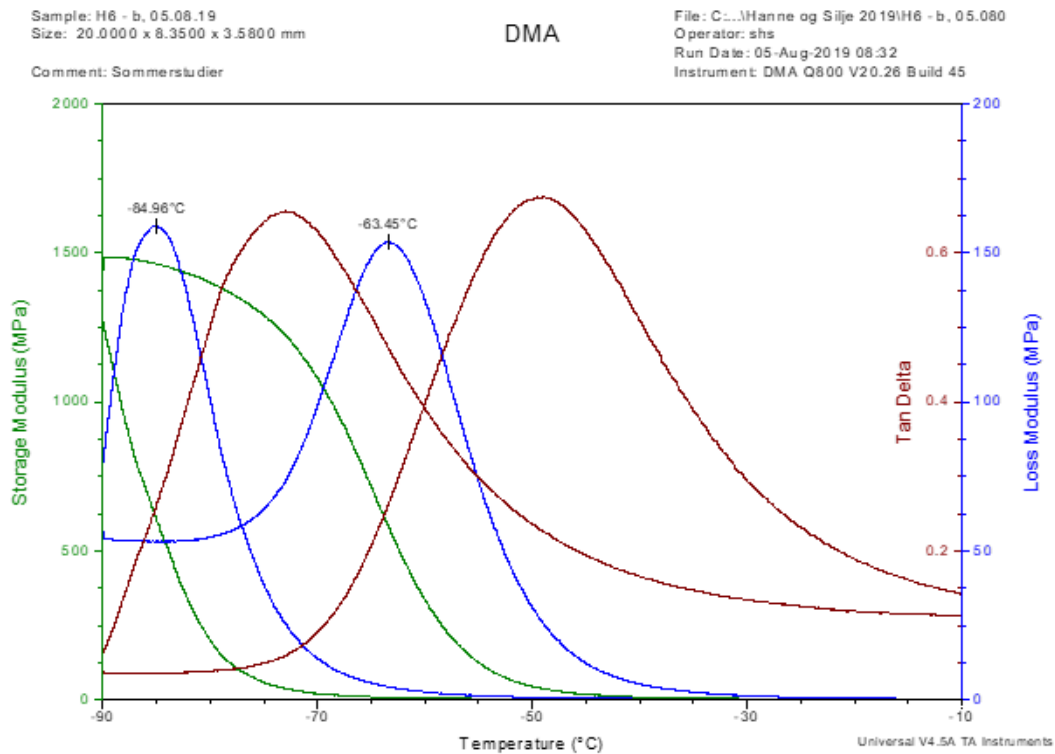
Figur F.1 DMA-kurver for H1



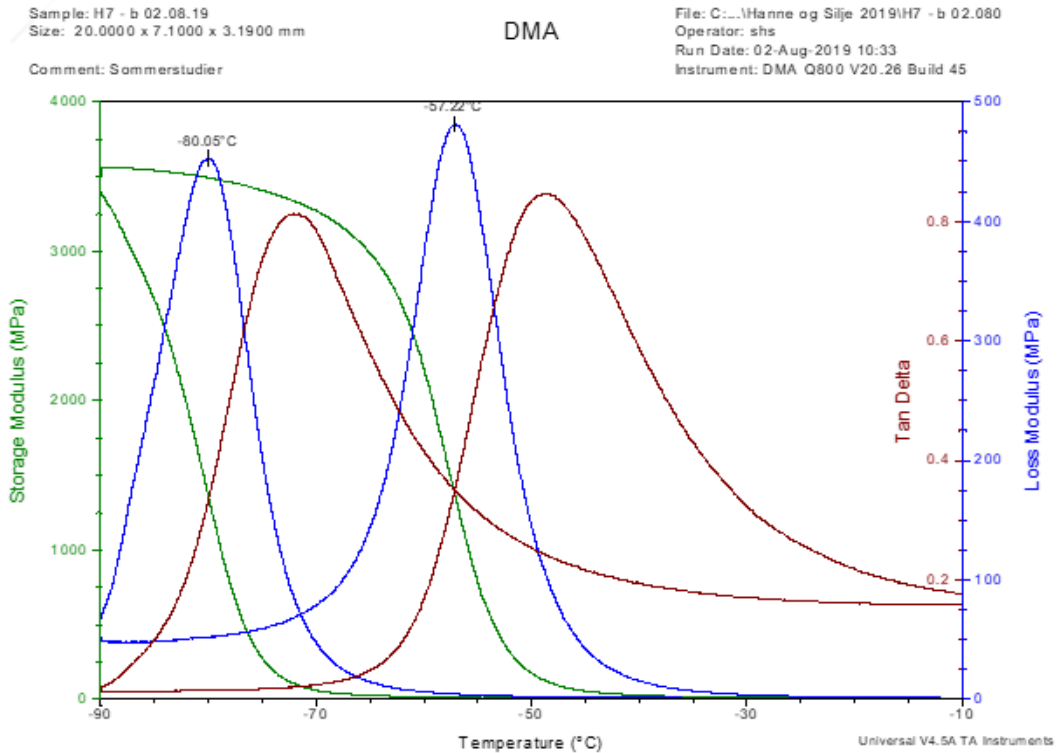
Figur F.2 DMA-kurver for H2



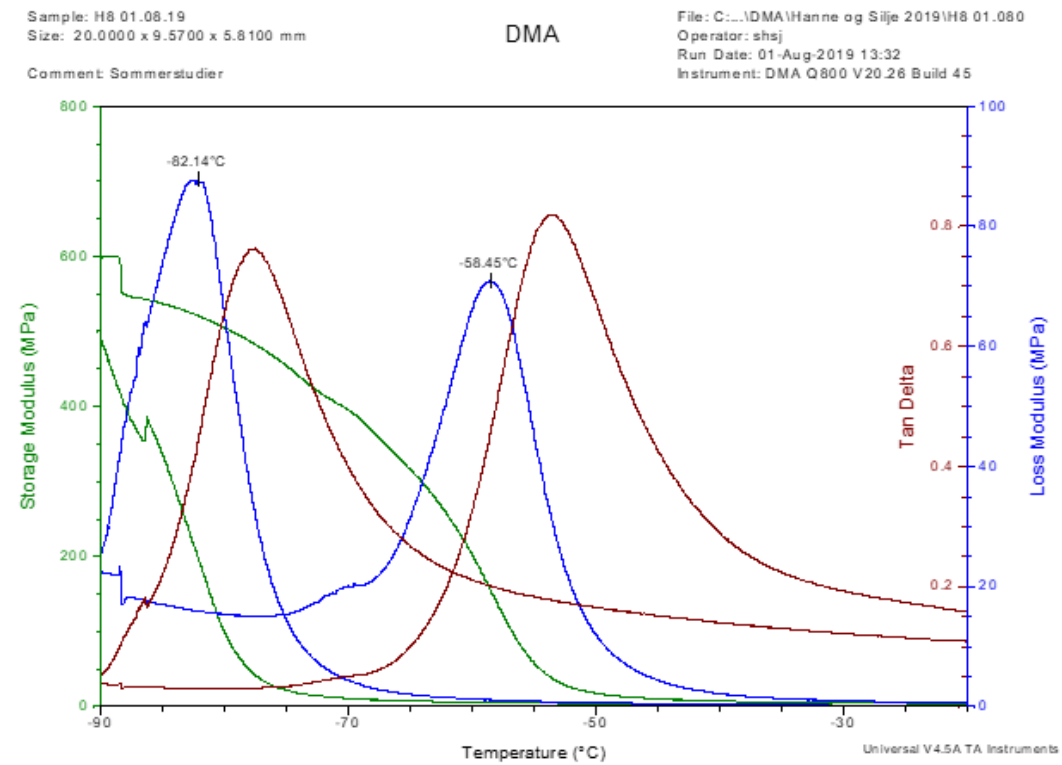
Figur F.3 DMA-kurver for H3



Figur F.4 DMA-kurver for H6-b



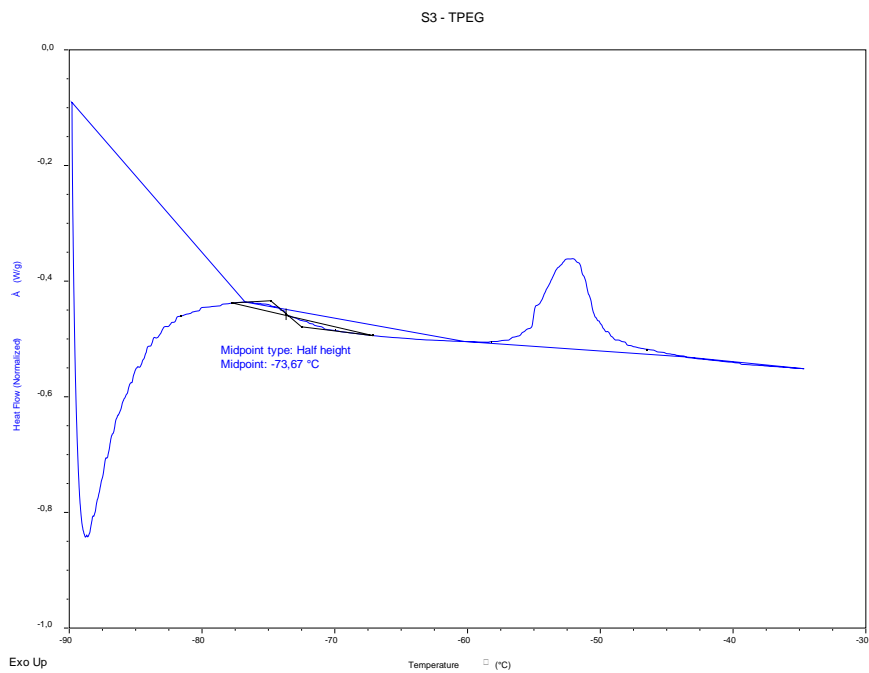
Figur F.5 DMA-kurver for H7-b



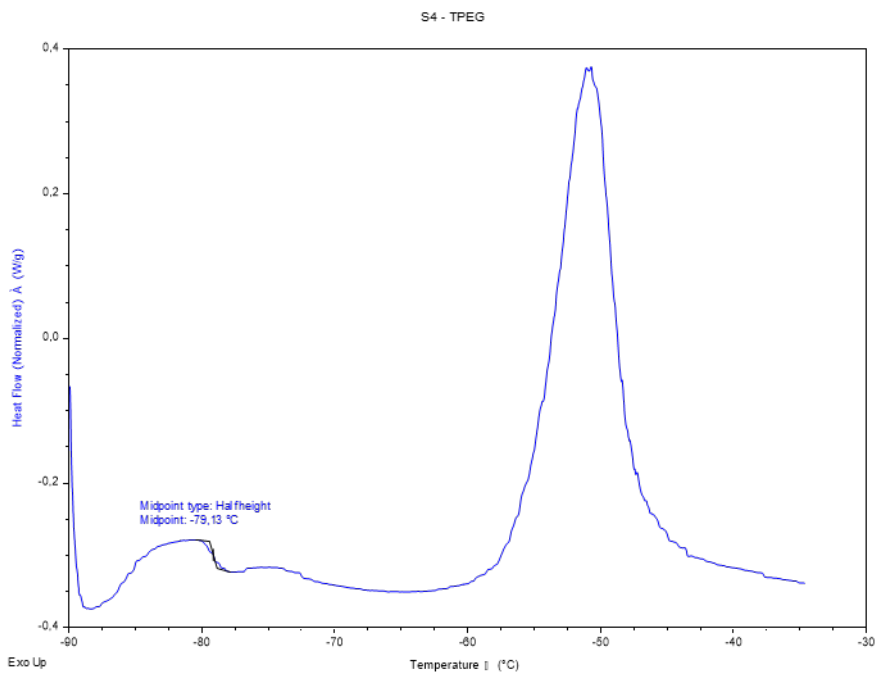
Figur F.6 DMA-kurver for H8

## G DSC-kurver

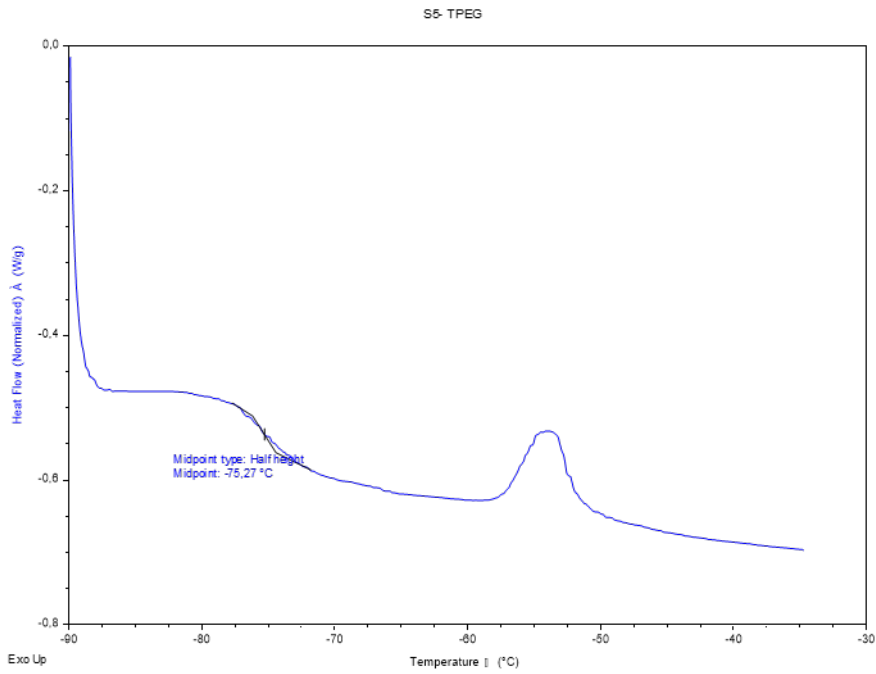
Figurene G.1–G.21 viser DSC-kurver for syntese produkter og herdeprøver med glassovergangstemperaturen markert.



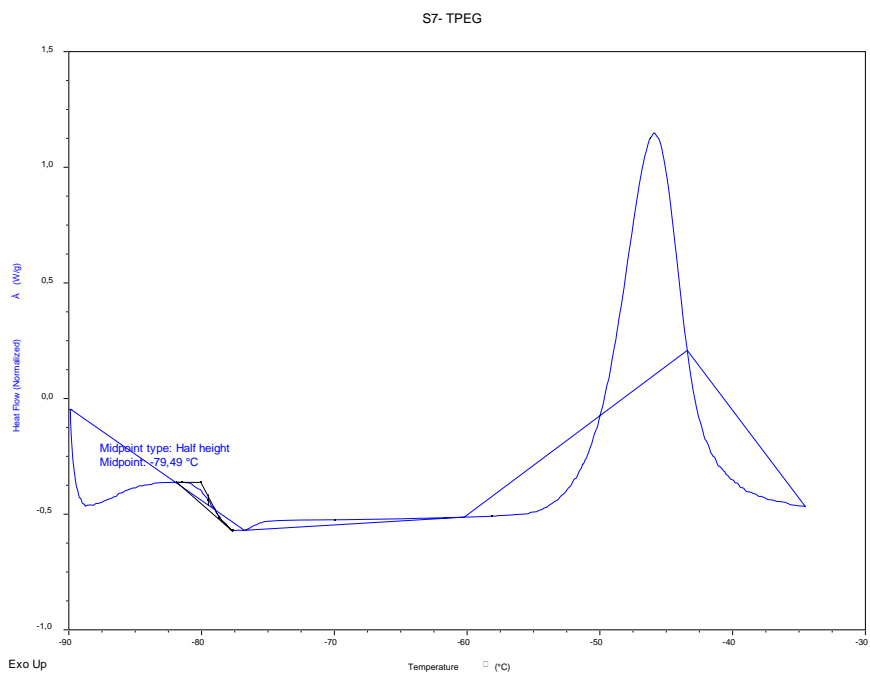
Figur G.1 DSC-kurve for S3



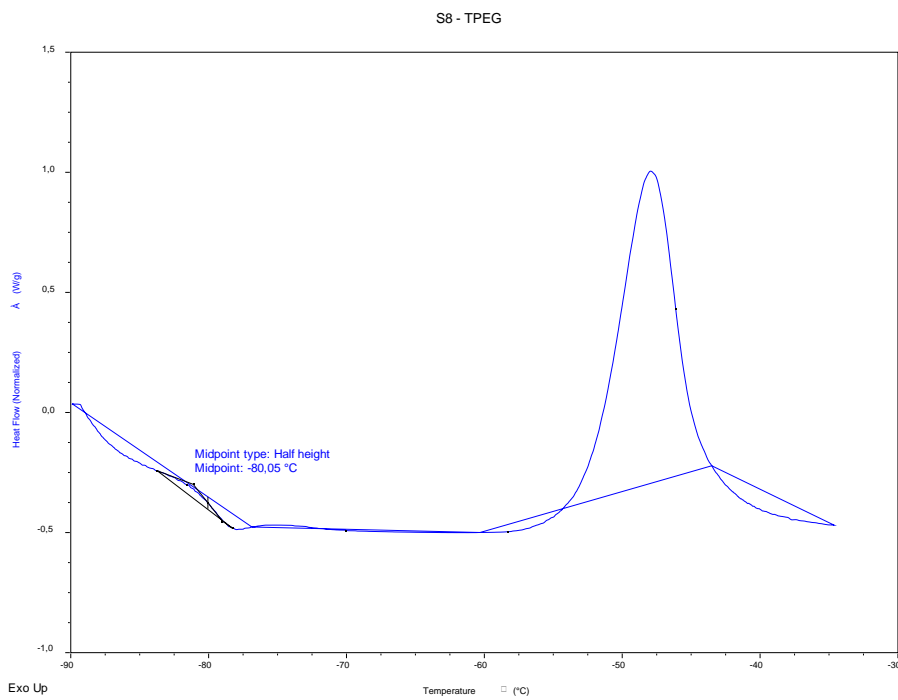
Figur G.2 DSC-kurve for S4



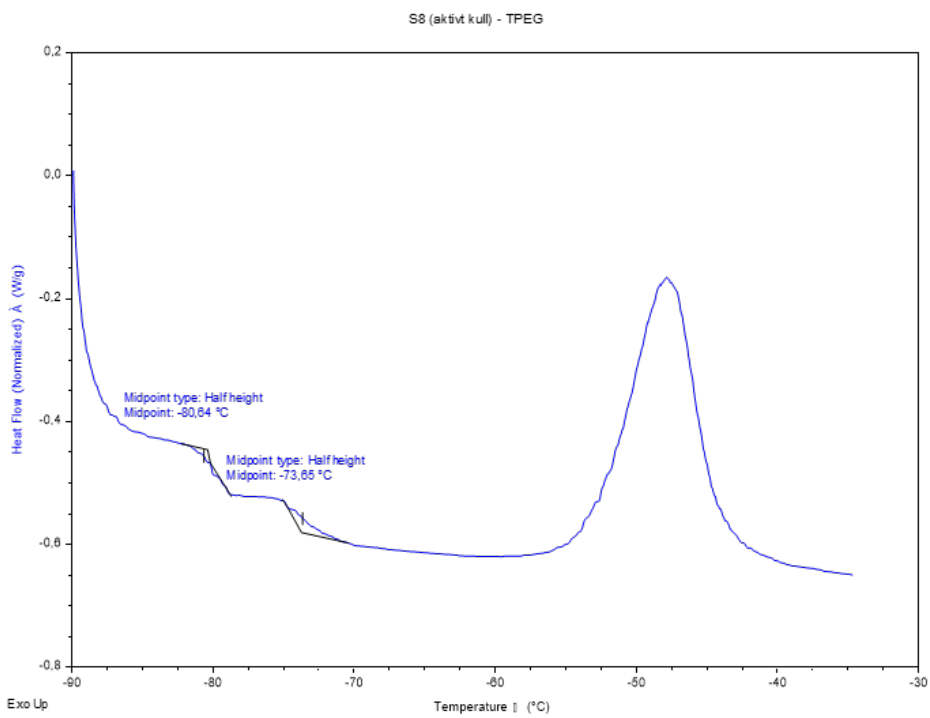
Figur G.3 DSC-kurve for S5



Figur G.4 DSC-kurve for S7



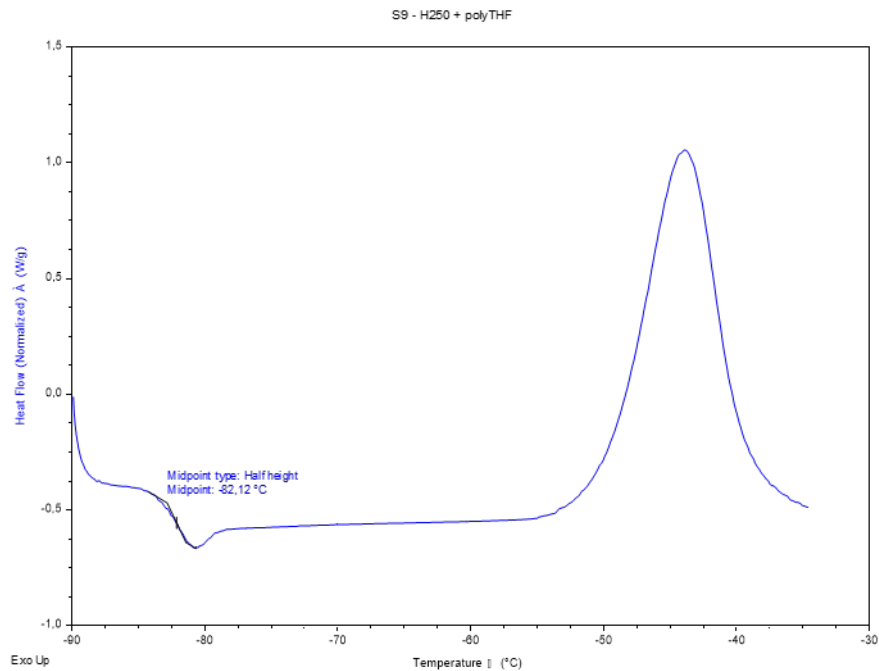
Figur G.5 DSC-kurve for S8



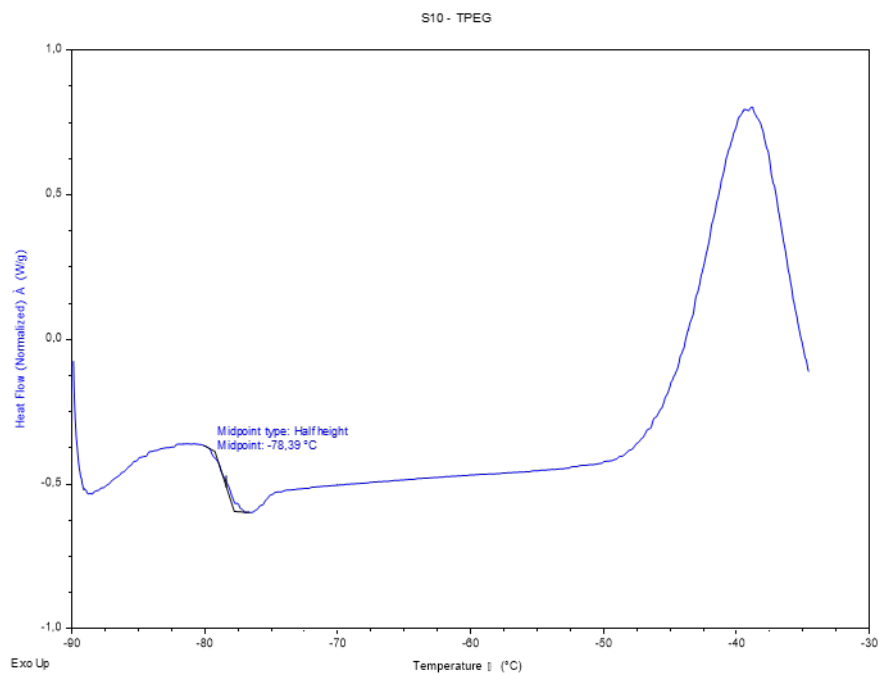
Figur G.6 DSC-kurve for S8-b



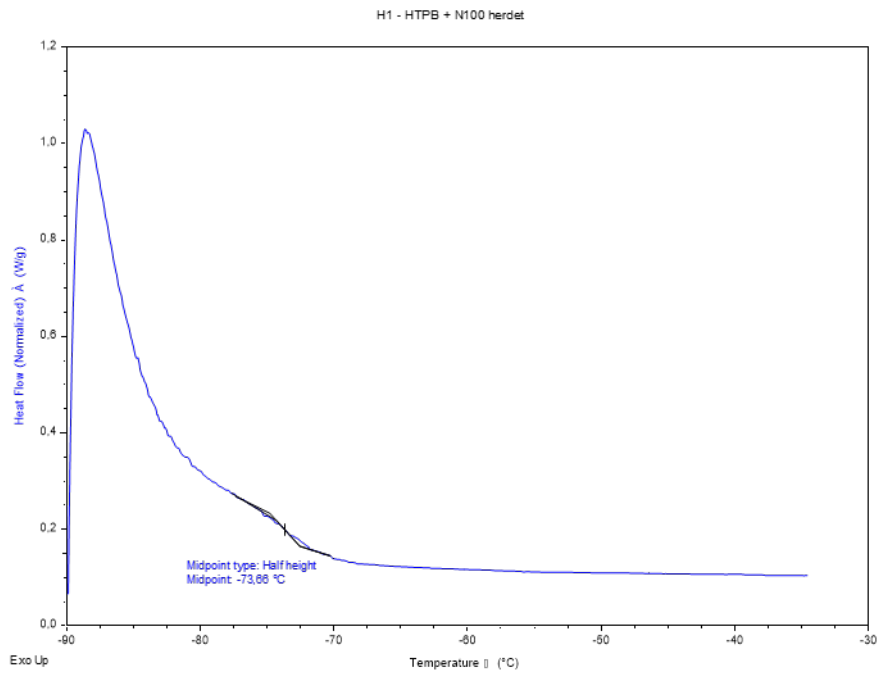
S8-b har to overganger som kan markere  $T_g$ -punktet, men ettersom S8-a er samme prøven unntatt behandlingen med aktivt kull, er det naturlig å anta at  $-80,6\text{ }^\circ\text{C}$  er  $T_g$ -punktet.



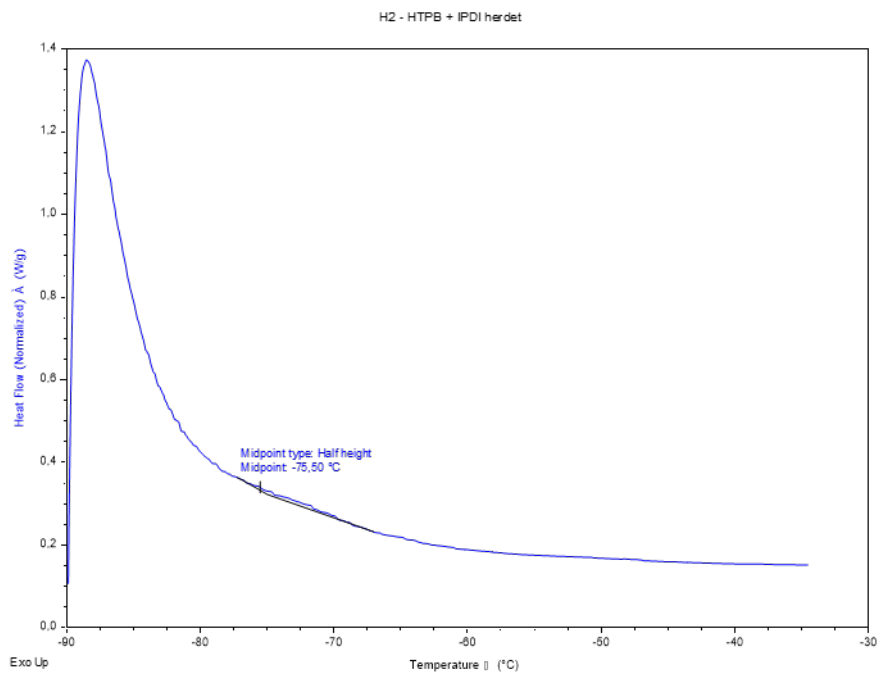
Figur G.7 DSC-kurve for S9



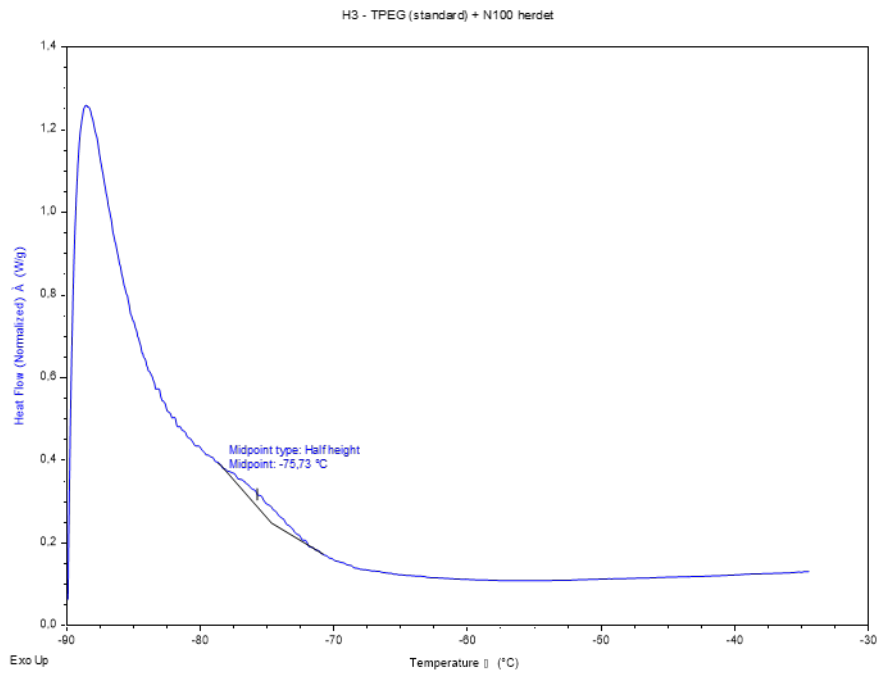
Figur G.8 DSC-kurve for S10



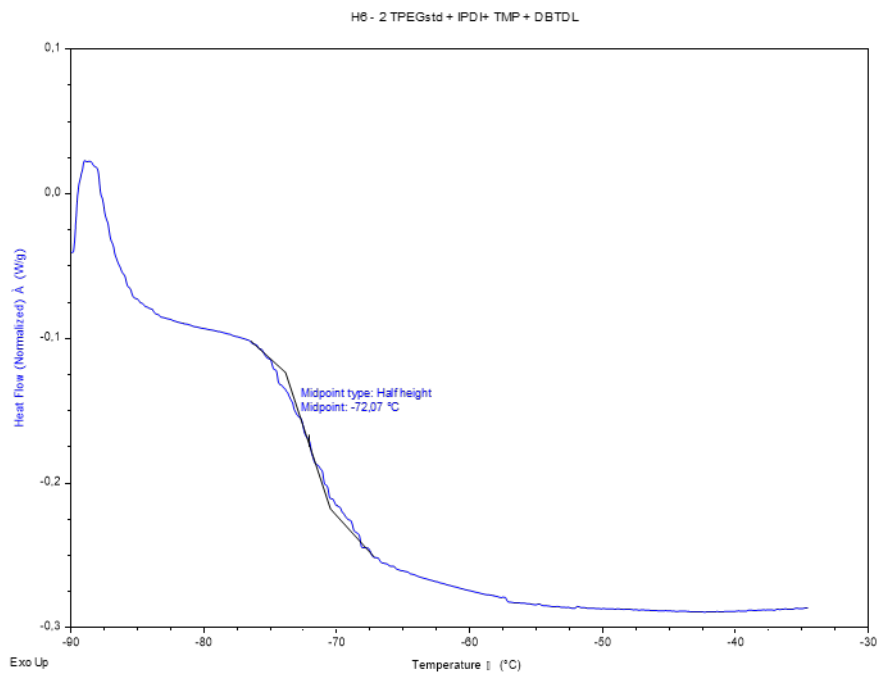
Figur G.9 DSC-kurve for H1



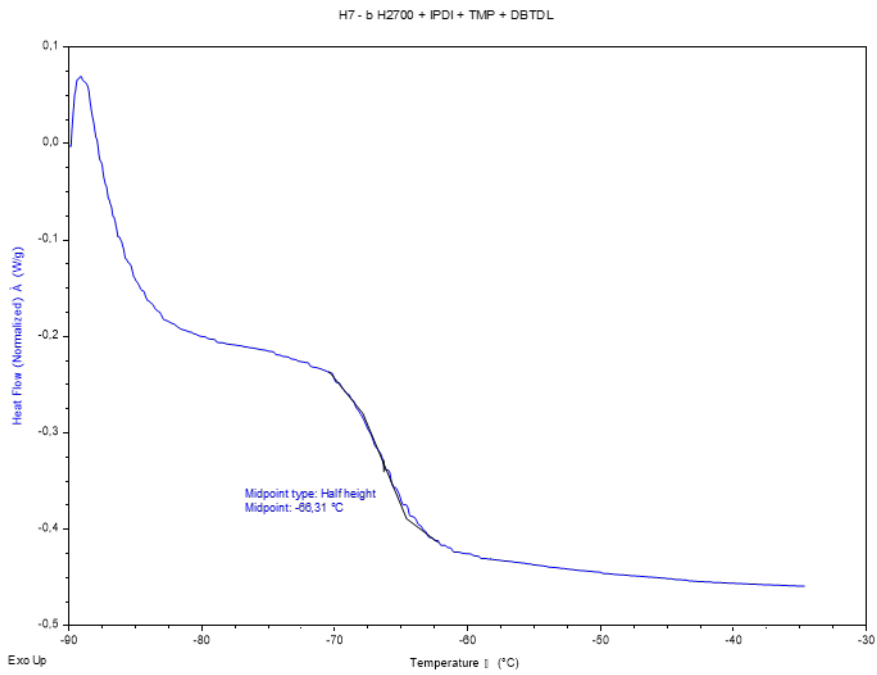
Figur G.10 DSC-kurve for H2



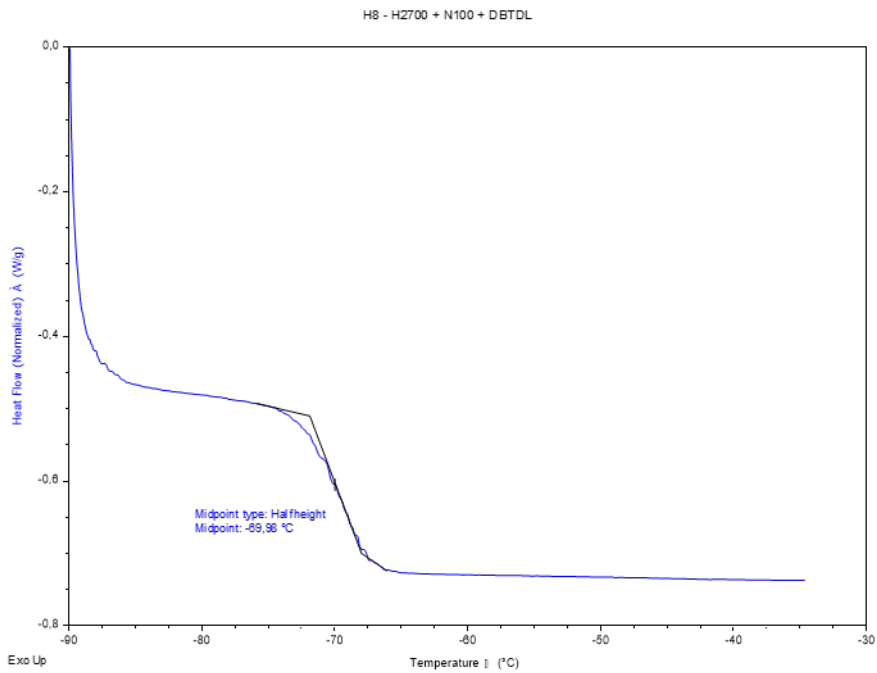
Figur G.11 DSC-kurve for H3



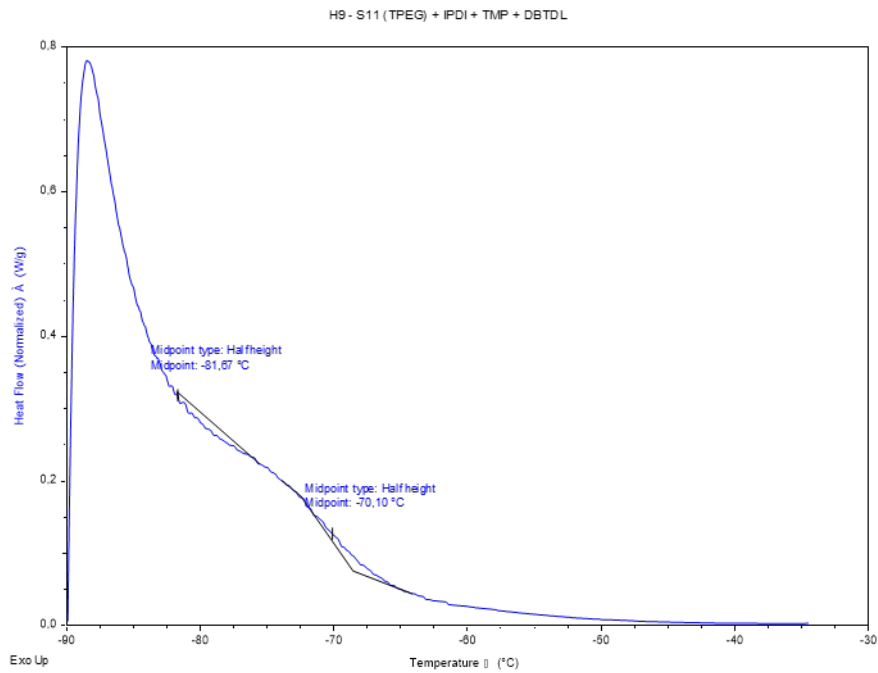
Figur G.12 DSC-kurve for H6-b



Figur G.13 DSC-kurve for H7-b

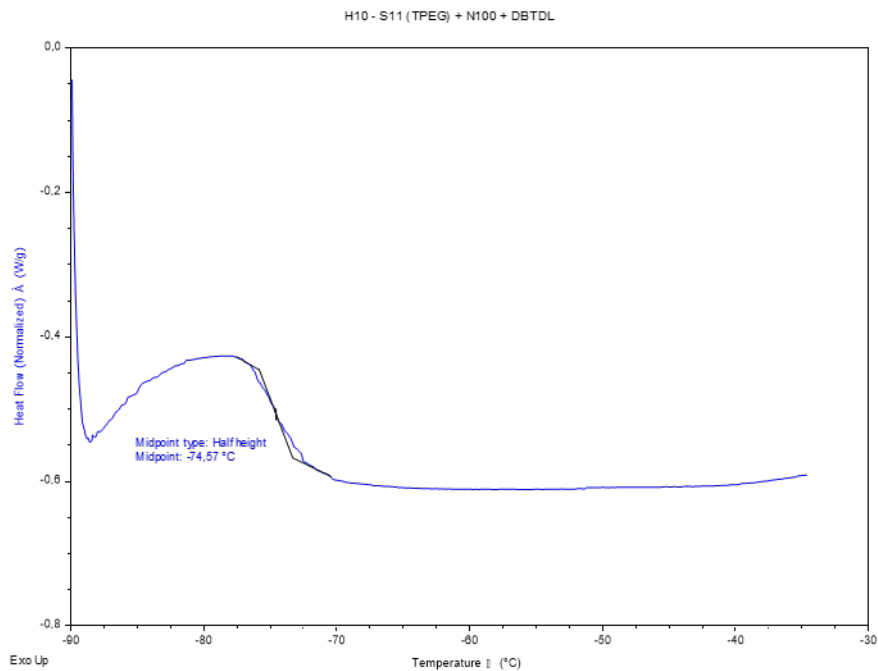


Figur G.14 DSC-kurve for H8

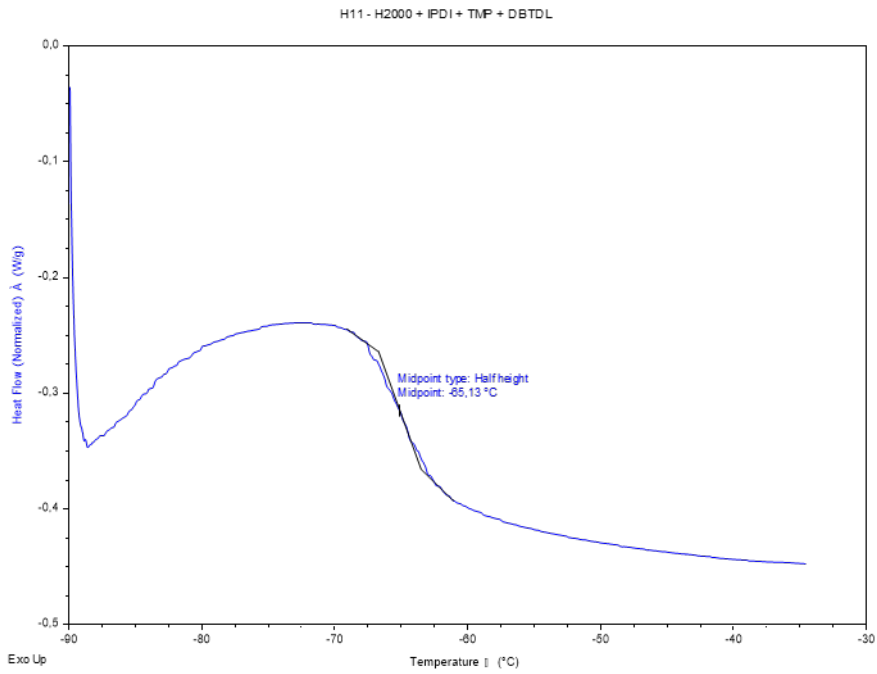


Figur G.15 DSC-kurve for H9

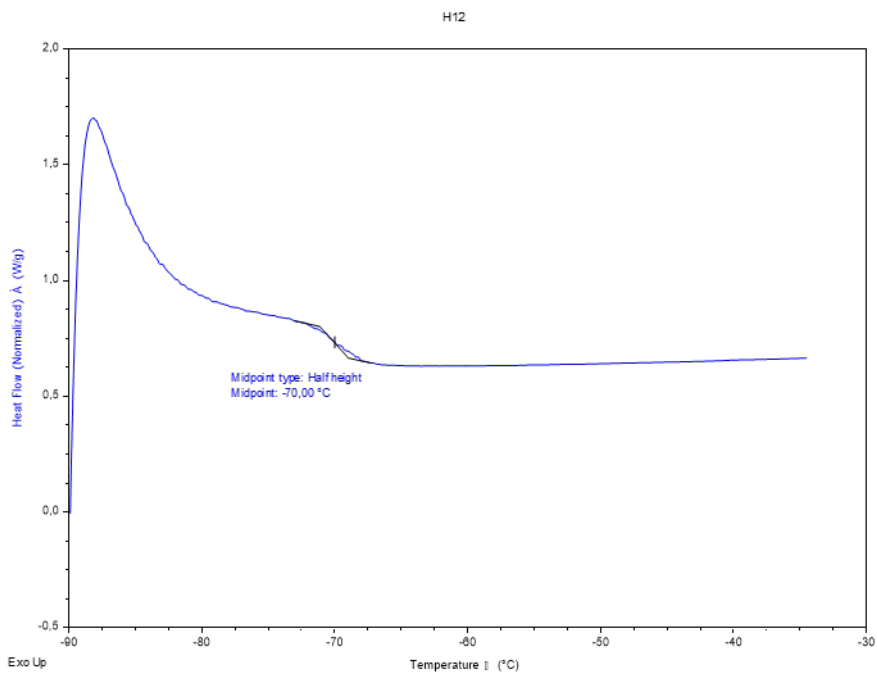
H9 har to overganger, men ettersom DMA-analyse gir  $T_g = -70,3$  °C og DSC og DMA-verdier samsvarer godt for samtlige prøver, antas  $T_g$  å være  $-70,1$  °C.



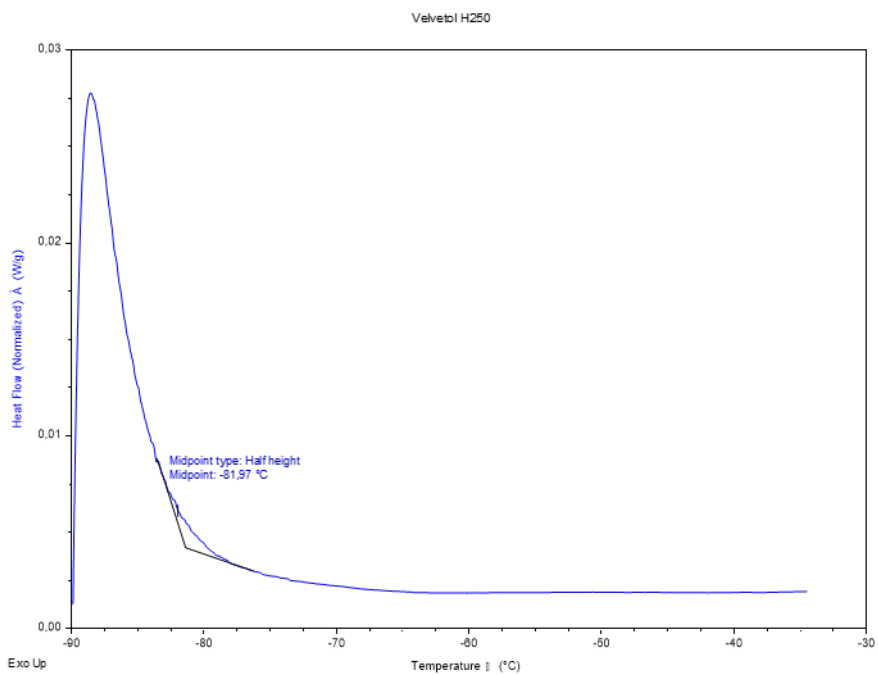
Figur G.16 DSC-kurve for H10



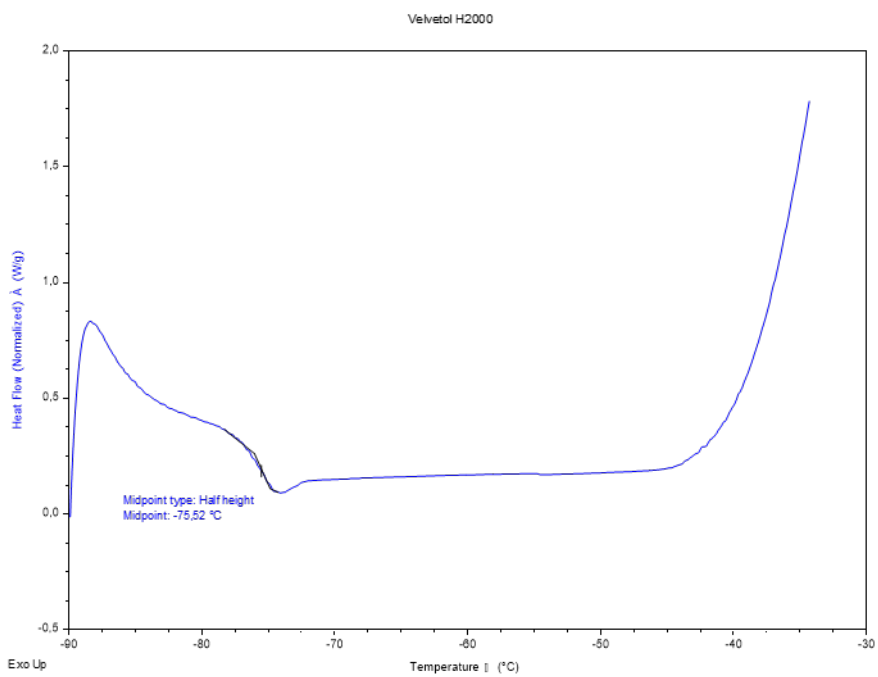
Figur G.17 DSC-kurve for H11-b



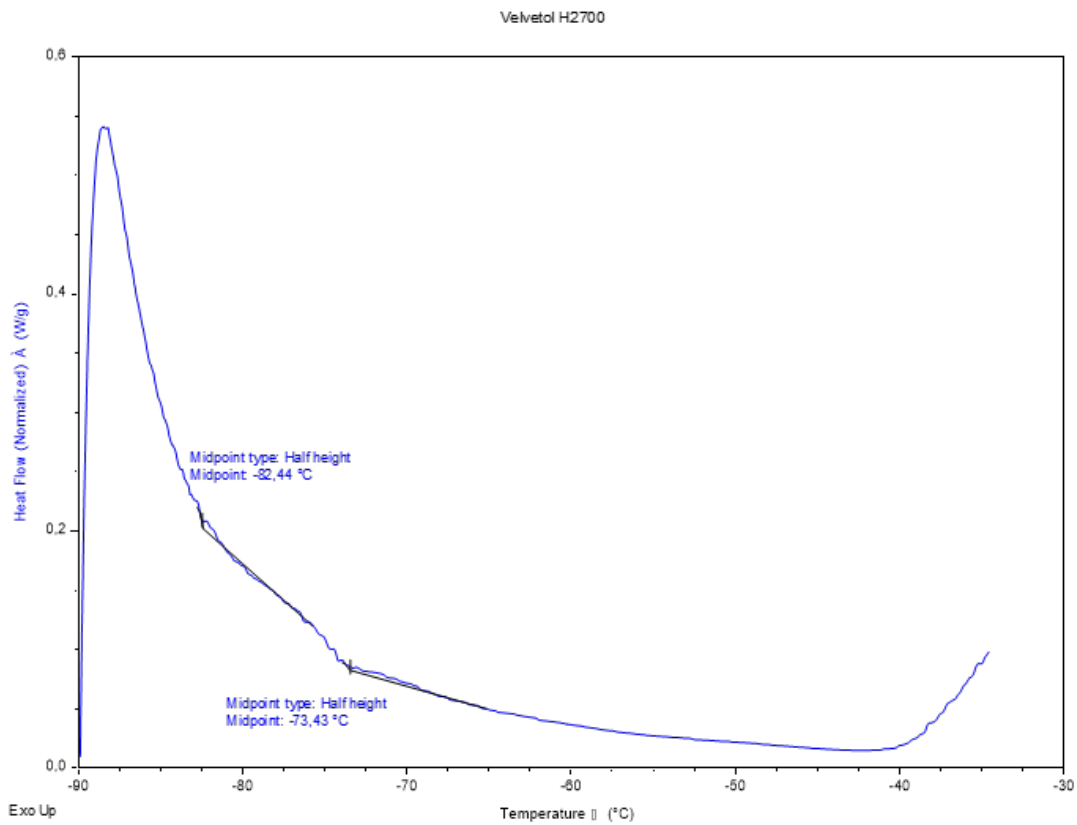
Figur G.18 DSC-kurve for H12



Figur G.19 DSC-kurve for Velvetol H250



Figur G.20 DSC-kurve for Velvetol H2000



Figur G.21 DSC-kurve for Velvetol H2700

For Velvetol H2700 er det usikkert hvilken overgang som markerer  $T_g$ , men ettersom de herdede prøvene som inneholder H2700 har relativt høye  $T_g$ -verdier, er det fornuftig å anta at  $T_g = -73,4$  °C.



---

---

## Referanser

- [1] Landsem, E., *Development of Smokeless Composite Rocket Propellants*, Dissertation for the degree of PhD, 2012, University of Oslo, ISSN 1501-7710.
- [2] Shanholtz, C.E., Comfort, T.F., Hartman, K.O., Wolford, D.R., Fletcher, W.G., Kelley, J.D., *Manufacture of TPEG Polymer for the HTPE Propellant at Allegany Ballistics Laboratory*
- [3] *What is ITAR?* [cited 08.08.19]; Available from: <https://gov-relations.com/itar/>.
- [4] Pruckmayr, G., Osborne, R.B., *Block Copolyethers via Oxonium Coupling of Poly(tetramethylene ether) Glycols*, United States Patent 5284980, 1994.
- [5] Løberg, L.P., *Fremstilling og polymerisering av polymermatriser*, FFI-RAPPORT 19/00036, 2019.
- [6] Haugmo, I.E., *Fremstilling og karakterisering av polymermatriser for anvendelse i komposittdrivstoff*, Master thesis, 2007, NTNU.
- [7] Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers* Vol. 3. 1980, USA: John Wiley & Sons.
- [8] Parnell, S., Min, K., Cakmak, M., *Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy*. *Polymer*, **44**, 5137–5144 (2003).
- [9] Hansen, K.M., Unneberg, E., *Termogravimetrisk og dynamisk mekanisk analyse av polymermatriser*, FFI-RAPPORT 2003/02654, 2004.
- [10] Sunkara, H.B., Ng, H.C., Zheng, W. *Process for Manufacture of Polytrimethylene Ether Glycol*, United States Patent 7161045, 2007.
- [11] *IR Spectrum Table & Chart* [cited 26.07.19]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>.

## 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.

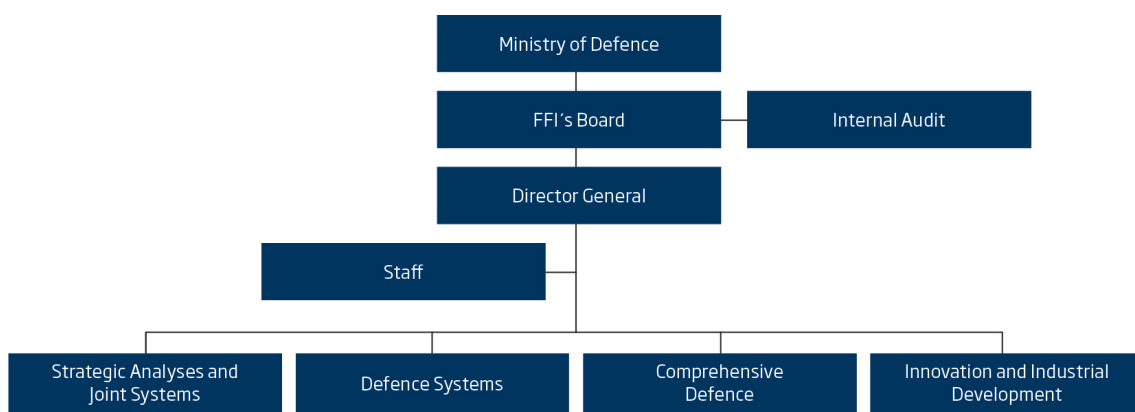
### FFIs VISJON

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](mailto: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](mailto:ffi@ffi.no)