

# **FFI RAPPORT**

## **Arbeider med HTCE**

HAUGMO Ingvild Eide, UNNEBERG Erik

**FFI/RAPPORT-2006/02841**



**Arbeider med HTCE**

HAUGMO Ingvild Eide, UNNEBERG Erik

FFI/RAPPORT-2006/02841

**FORSVARETS FORSKNING SINSTITUTT**  
**Norwegian Defence Research Establishment**  
Postboks 25, 2027 Kjeller, Norge



**FORSVARETS FORSKNINGSINSTITUTT (FFI)**  
**Norwegian Defence Research Establishment**

**UNCLASSIFIED**

P O BOX 25  
 NO-2027 KJELLER, NORWAY  
**REPORT DOCUMENTATION PAGE**

**SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE**  
 (when data entered)

1) PUBL/REPORT NUMBER FFI/RAPPORT-06/02841	2) SECURITY CLASSIFICATION UNCLASSIFIED	3) NUMBER OF PAGES 78
1a) PROJECT REFERENCE FFI-V/342701	2a) DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE -	
4) TITLE Arbeider med HTCE  Work on HTCE		
5) NAMES OF AUTHOR(S) IN FULL (surname first) HAUGMO Ingvild Eide, UNNEBERG Erik		
6) DISTRIBUTION STATEMENT Approved for public release. Distribution unlimited. (Offentlig tilgjengelig)		
7) INDEXING TERMS IN ENGLISH:		
a) <u>HTCE</u>		IN NORWEGIAN:
b) <u>Curing</u>		a) <u>HTCE</u>
c) <u>Kinetics</u>		b) <u>Herding</u>
d) <u>Thermoanalysis</u>		c) <u>Kinetikk</u>
e) <u>FTIR</u>		d) <u>Termoanalyse</u>
		e) <u>FTIR</u>
THESAURUS REFERENCE:		
8) ABSTRACT Various polymer matrices intended for future application in rocket propellants were prepared and characterized. All samples were based on the prepolymer hydroxyl terminated poly-caprolactone ether (HTCE) which was cured with Desmodur N100. Two types of curing catalysts were used: DBTDL and TFB. The plasticizer BDNPA/F was mixed into one of the polymer matrices. The curing reaction was analyzed by FTIR and rheology analysis, whereas cured samples were subjected to hardness measurements (Shore A) and thermoanalysis (DSC and TGA).		
9) DATE 2006-10-17	AUTHORIZED BY This page only Bjarne Haugstad	POSITION Director of Research

ISBN 978-82-464-1075-3

**UNCLASSIFIED**

**SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE**  
 (when data entered)



**FORORD**

Dette arbeidet ble utført av sommerstudent Ingvild Eide Haugmo sommeren 2006 under ledelse av Erik Unneberg. Alle rådata er lagret elektronisk på fellesområdet til Rakettmotorgruppen i katalogen \sommerstudent Ingvild Eide Haugmo\. Notatet angir hvor i denne katalogen de enkelte rådata er lagret.





**INNHold**

	<b>Side</b>	
1	INNLEDNING	9
2	EKSPERIMENTELT	10
2.1	Kjemikalier	10
2.1.1	Herder	10
2.1.2	Prepolymer	10
2.1.3	Mykner	10
2.1.4	Katalysator	10
2.2	Prøvefremstilling	11
2.2.1	Sammensetninger	11
2.2.2	Miksing, støping og herding	13
2.3	Målinger	13
2.3.1	Herdeforløp ved FTIR	13
2.3.2	Hardhetstesting	14
2.3.3	DSC	14
2.3.4	TGA	14
2.3.5	Reometer	15
3	RESULTATER OG DISKUSJON	15
3.1	Visuell inspeksjon av prøver under herding	15
3.2	Herdeforløp ved FTIR	16
3.2.1	Kinetiske parametere	18
3.2.2	Tid for halvert herdermengde	21
3.3	Reologiske målinger av herdingsforløpet	22
3.4	Shore A	24
3.5	DSC	25
3.5.1	Analyser i nitrogenatmosfære	25
3.5.2	Analyser i oksygenatmosfære	27
3.6	TGA	27
3.6.1	Analyser i nitrogenatmosfære	28
3.6.2	Analyser i oksygenatmosfære	28
4	KONKLUSJON	29
4.1	Herding og hardhet	29
4.2	Termoanalyse	30
A.1	Herdingskinetikkurver basert på FTIR-analyser	31
A.1.1	H1	31
A.1.2	H2	34
A.1.3	H5	36
A.1.4	H7	39
A.1.5	H8	41

A.1.6	H11	44
A.1.7	H12	46
A.1.8	H13	49
A.1.9	H18	51
A.1.10	H19	53
A.1.11	H21	56
A.2	DSC-kurver	59
A.2.1	Nitrogenatmosfære (DSC)	59
A.2.2	Oksygenatmosfære (DSC)	67
A.3	TGA-kurver	70
A.3.1	Nitrogenatmosfære (TGA)	70
A.3.2	Oksygenatmosfære (TGA)	74
	Litteratur	78

## Arbeider med HTCE

### 1 INNLEDNING

I komposittdrivstoff for raketter er det mest vanlige bindemiddelet basert på polybutadien. En hydroksylterminert polybutadien (HTPB) herdes med en flerfunksjonell isocyanat slik at en polyuretan dannes. Ulike tilsatsstoffer benyttes også. Imidlertid vil det i mange sammenhenger være ønskelig å benytte andre prepolymere enn HTPB. Et alternativ er hydroksylterminert polyeter (HTPE), som i motsetning til HTPB har oksygen i strukturen. På grunn av at egnede typer av HTPE er lisensbelagte, har Nammo Raufoss ønsket å erstatte denne med andre oksygenrike prepolymere. I denne sammenhengen er hydroksylterminert caprolacton-eter (HTCE) interessant (1). HTCE-basert drivstoff har også den fordelen at det kan destrueres på en miljøvennlig måte (2). Det vil være en fordel hvis man ønsker å skifte ut aldret drivstoffet i rakettmotorer.

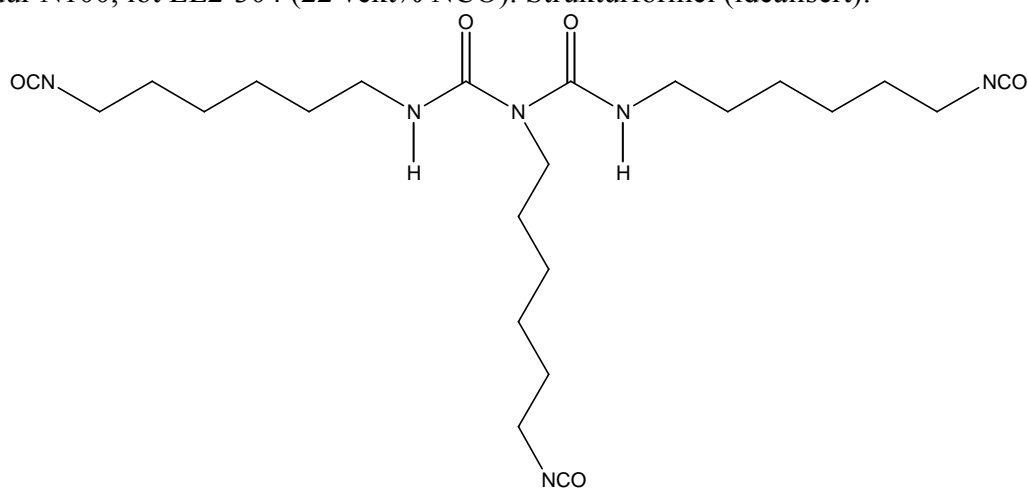
Ved FFI er det nylig gjort innledende arbeider med HTCE (3). Resultatene viste at man fikk et produkt (polyuretan) med god herdingskvalitet, men et problem var at herdingen skjedde for raskt for at de resultatene som ble oppnådd kunne benyttes direkte i miksing i industriskala. Et mål med arbeidet dette notatet beskriver, var derfor å studere herdingsforløpet nøye og komme frem til mer akseptable (dvs lavere) herdingshastigheter. I tillegg var det et mål å karakterisere produktene.

## 2 EKSPERIMENTELT

### 2.1 Kjemikalier

#### 2.1.1 Herder

Desmodur N100, lot LL2-304 (22 vekt% NCO). Strukturformel (idealisert):

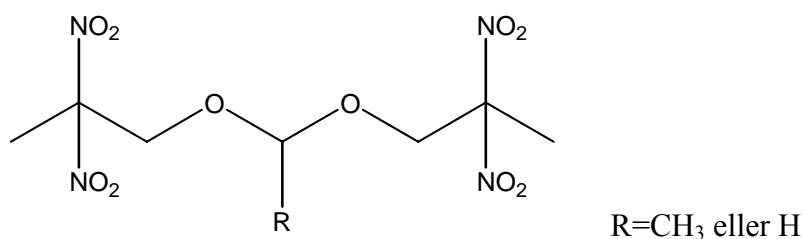


#### 2.1.2 Prepolymer

HTCE – hydroksylterminert caprolaktoneter, CAPA 7201A. Funksjonalitet: 56 mg KOH/g.  
Formel: HO-[(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-COO-]<sub>n</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-]<sub>m</sub>H.

#### 2.1.3 Mykner

BDNPA/F, lot 9502, bis(2,2-dinitropropyl)acetal/bis(2,2-dinitropropyl)formal (50/50).  
Strukturformel:



#### 2.1.4 Katalysator

- DBTDL – Dibutyltinndilaurat, Fluka (34930). Formel: (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Sn(OOC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)<sub>2</sub>
- TFB – Trifenylvismut, lot BSC-152, 6-1011. Formel: Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

## 2.2 Prøvefremstilling

Tabell 1 gir oversikt over sammensetning til prøvene, samt hvilke analysemetoder som ble brukt på hver prøve.

Tabell 1. Oversikt over sammensetning og analysemetoder som ble brukt

Prøvenavn	Ingredienser	Katalysatormengde	Analyse (alfabetisk)
H1	HTCE, N100, DBTDL	62,1 ppm	DSC, IR, Shore A, TGA
H2	HTCE, N100	-	DSC, IR, Shore A, TGA
H3	HTCE, N100, DBTDL	62,9 ppm	DSC, Shore A
H4	HTCE, N100, DBTDL	28,0 ppm	Shore A
H5	HTCE, N100, DBTDL	23,1 ppm	DSC, IR, Shore A
H6	HTCE, N100, DBTDL	8,5 ppm	Shore A
H7	HTCE, N100, DBTDL	7,7 ppm	DSC, IR, Shore A, TGA
H8	HTCE, N100, DBTDL	11,6 ppm	DSC, IR, Shore A, TGA
H9	HTCE, N100, DBTDL	12,0 ppm	DSC, Shore A
H10	HTCE, N100, DBTDL	14,8 ppm	DSC, Shore A
H11	HTCE, N100	-	IR, Shore A
H12	HTCE, N100	-	IR, Shore A
H13	HTCE, N100	-	IR
H14	HTCE, N100, DBTDL	18,7 ppm	DSC, Shore A
H15	HTCE, N100, TFB	0,15 vekt%	DSC, Shore A, TGA
H16	HTCE, N100, TFB	0,05 vekt%	Shore A
H17	HTCE, N100, TFB	0,29 vekt%	Shore A
H18	HTCE, N100, TFB	0,10 vekt%	IR, Shore A
H19	HTCE, N100, TFB	0,05 vekt%	IR, Shore A
H20	HTCE, N100	-	Reometer, Shore A
H21	HTCE, N100, DBTDL, BDNPA/F	10,7 ppm (22,3 ppm uten BDNPA/F)	DSC, IR, Shore A, TGA
H22	HTCE, N100, TFB	0,05 vekt%	Reometer, Shore A

### 2.2.1 Sammensetninger

Tabell 2 til Tabell 6 gir oversikt over mikseparametrene til hver prøve, sortert etter sammensetning. Disse dataene finnes også i Excel-filen "HTCE-prøver\_herding" lagret under Ingvild\_2006\HTCE.

Tabell 2. Mikseparametre for prøver uten katalysator

Prøve	H2	H11	H12	H13	H20
Ren HTCE [vekt%]	83,60	83,66	84,00	84,14	83,54
N100 [vekt%]	16,40	16,34	16,00	15,86	16,45
Total vekt [g]	5,93	6,09	6,04	6,02	5,976
NCO/OH [mol/mol]	1,03	1,02	1,00	0,99	1,03
Miksetemp [°C]	25,00	23,80	23,30	23,70	25,6
Luftfuktighet [g/m <sup>3</sup> ]	11,8	8,8	5,6	7,9	12,9

Tabell 3. Mikseparametre for prøver med 1% DBTDL i HTCE

Prøve	H1	H3	H4	H5
Ren HTCE [vekt%]	82,21	80,89	83,65	83,04
1% DBTDL i HTCE [vekt%]	0,62	0,63	0,28	0,23
N100 [vekt%]	17,18	18,48	16,07	16,73
Total vekt [g]	6,10	6,68	6,04	9,92
DBTDL [ppm]	62	63	28	23
NCO/OH [mol/mol]	1,09	1,19	1,00	1,05
Miksetemp [°C]	29,0	25,0	25,0	28,5
Luftfuktighet [g/m <sup>3</sup> ]	11,5	11,8	11,8	10,3

Tabell 4 Mikseparametre for prøver med 0,5% DBTDL i HTCE

Prøve	H6	H7	H8	H9	H10	H14
Ren HTCE [vekt%]	83,65	83,60	87,03	85,81	85,01	84,03
0,5% DBTDL i HTCE [vekt%]	0,17	0,15	0,23	0,24	0,30	0,37
N100 [vekt%]	16,19	16,25	12,74	13,95	14,69	15,60
Total vekt [g]	9,66	9,55	5,79	5,84	6,02	4,98
DBTDL [ppm]	8	8	12	12	15	19
NCO/OH [mol/mol]	1,01	1,02	0,77	0,85	0,90	0,97
Miksetemp [°C]	26,0	25,7	25,0	25,0	25,0	23,7
Luftfuktighet [g/m <sup>3</sup> ]	9,1	9,9	9,0	9,0	9,0	7,9

Tabell 5 Mikseparametre for prøver med TFB

Prøve	H15	H16	H17	H18	H19	H22
Ren HTCE [vekt%]	84,13	83,99	84,15	83,83	83,48	83,14
TFB [vekt%]	0,15	0,05	0,29	0,10	0,05	0,05
N100 [vekt%]	15,72	15,96	15,56	16,07	16,47	16,81
Total vekt [g]	5,77	6,00	5,99	6,03	5,97	6,10
NCO/OH [mol/mol]	0,98	1,00	0,97	1,01	1,04	1,06
Miksetemp [°C]	24,0	23,9	23,9	24,5	24,2	25,9
Luftfuktighet [g/m <sup>3</sup> ]	9,8	11,1	11,1	11,7	10,5	12,7

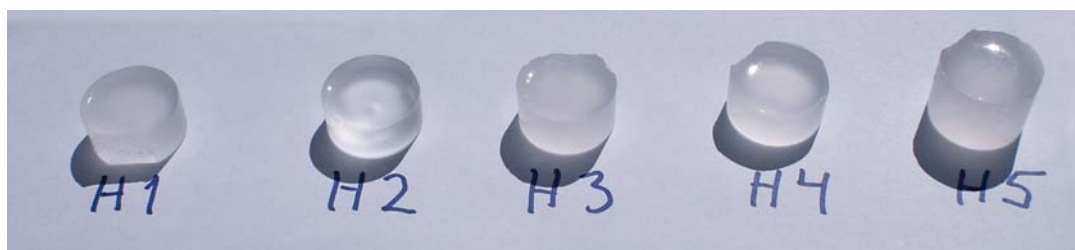
Tabell 6 Mikseparametre for prøver med BDNPA/F og 0,5% DBTDL i HTCE

Prøve	H21
Ren HTCE [vekt%]	40,07
0,5% DBTDL i HTCE [vekt%]	0,21
BDNPA/F [vekt%]	52,22
N100 [vekt%]	7,50
Total vekt [g]	12,28
DBTDL [ppm]	11
DBTDL i forhold til HTCE og N100 [ppm]	22
NCO/OH [mol/mol]	0,98
Miksetemp [°C]	25,6
Luftfuktighet [g/m <sup>3</sup> ]	12,9

## 2.2.2 Miksing, støping og herding

Prepolymeren (HTCE) ble satt i varmeskap ved 60°C i 30 minutter før miksing. DBTDL ble tilsatt som en 1% eller en 0,5%-løsning i HTCE. TFB ble tilsatt samtidig som prepolymeren, og denne blandingen ble så satt inn i varmeskap ved 60°C. Herderen ble tilsatt til sist. Alle prøvene ble mikset for hånd med en metallspatel i 1 minutt, og med unntak av H13 ble alle prøvene sugd fri for luft ved utpumping i varmeskap ved 60°C. Miksing av prøver skjedde i plastbegre, hvor de også ble herdet.

Herding av prøvene skjedde i varmeskap ved 60°C, med unntak av H14 som ble herdet ved ca. 25°C. Herdetid for prøvene var fra 2 til 4 døgn, kvalitativ sjekking av herding ble foretatt ved å prikke i prøvene med en metallspatel. Figur 1 viser bilde av de ferdigherdede prøvene H1 til H5.



Figur 1. Bilde av ferdigherdede prøver.

## 2.3 Målinger

### 2.3.1 Herdeforløp ved FTIR

Herdeforløp av prøvene ble undersøkt med FTIR for prøvene H1, H2, H5, H7, H8, H11, H12, H13, H18, H19 og H21. Prøvene H1, H5 og H7 hadde tilnærmet lik konsentrasjon av funksjonelle grupper (NCO og OH), men ulik mengde av katalysator DBTDL. H18 og H19 hadde tilnærmet lik konsentrasjon av funksjonelle grupper, men ulik konsentrasjon av katalysator TFB. H2, H11 og H12 var uten katalysator og hadde like mengder funksjonelle grupper, men ulik temperatur på IR. H13 hadde heller ikke katalysator, men det ble brukt en annen metode for analysen på IR. Det ble satt på ny prøve etter hver måling, og det ble tatt nytt bakgrunnsspekter mellom målingene. H13 stod i varmeskap mellom målingene og ble mikset i 1 minutt for hånd før hver prøve ble tatt ut. H8 hadde mindre herdermengde enn de andre prøvene, og liten mengde av katalysatoren DBTDL. H21 inneholdt mykner og fikk dermed lavere (men lik) konsentrasjon av funksjonelle grupper.

Herdingen ble fulgt ved å analysere NCO-bånd ved ca  $2272\text{ cm}^{-1}$ , og polyuretanbånd ved ca  $1525\text{ cm}^{-1}$  kvantitativt mot tiden etter herdertilsetning. Siden NCO-båndet delvis overlapper med  $\text{CO}_2$ -bånd som stammer fra luften i laboratoriet, ble et spekter av  $\text{CO}_2$  trukket fra før analyse for NCO-bånd. Båndet ved  $1525\text{ cm}^{-1}$  ble funnet ved å trekke fra det første spekteret som ble tatt av prøven, slik at CH-båndet i dette området ble eliminert. CH-strekket ved omkring  $2900\text{ cm}^{-1}$  ble

brukt som en intern standard, da det ble antatt at CH-bindingene i prøven ikke ble påvirket av herdingen.

Instrumentet var en Nicolet Avatar 320, med DTGS KBr detektor og en ZnSe krystallplate (45°) for ATR-målinger (Attenuated Total Reflectance) med en Spectra-Tech Thermal ARK temperaturkontrollenhet. FTIR-spektrene hadde 32 scan med oppløsning på 4 cm<sup>-1</sup>.

### 2.3.2 Hardhetstesting

Hardheten til de ferdigherdede prøvene ble målt på Shore-A instrumentet Bareiss BS61. Maksverdi og verdi etter 5 sekunder ble avlest, maksverdien var kun for kontroll av målingen. For H1 ble det målt verdier både i og uten plastbeger. På resten av prøvene ble målingene foretatt uten plastbeger. Prøvene ble avkjølt før målingene. Med unntak av H13, som ikke ble sugd fri for luft, ble det tatt hardhetsmåling på alle prøvene. Overflaten til prøvene var ikke helt jevne, da polymerblandingene hadde klatret på plastbegeret, men det ble foretatt 5 målinger av hver.

### 2.3.3 DSC

Det ble kjørt målinger av ferdigherdede prøver på DSC både i nitrogenatmosfære og oksygenatmosfære (40 ml/min). H1, H2, H7, H8, H15 og H21 ble kjørt med både nitrogen og oksygen, mens H3, H5, H9, H10 og H14 ble kjørt kun med nitrogen. Prøvene ble valgt på grunnlag av ulik sammensetning og ulik herdetemperatur. H1, H3, H5 og H7 hadde lik mengde funksjonelle grupper, men ulik mengde herdekatalysator DBTDL. H2 og H14 hadde ikke katalysator, men H14 var blitt herdet i romtemperatur. H8, H9 og H10 hadde ulik mengde herder, mens H15 hadde TFB som katalysator. H21 hadde tilnærmet lik sammensetning som H5, men inneholdt i tillegg mykner. Prøvemengden for analysene lå på ca 1 mg, og det ble brukt aluminiumspanner som ble forseglet.

Metoden for DSC, med analysetid på 99,4 minutter var:

- 1) Equilibrate at 40°C
- 2) Isothermal for 2 min
- 3) Ramp 10°C/min to -90°C
- 4) Isothermal for 30 min
- 5) Ramp 10°C/min to 400°C

H1 ble i tillegg kjørt med nedkjølings/oppvarmingshastighet 1°C/min, som gav en analysetid på 657 minutter.

Instrumentet var en DSC Q1000 fra TA Instruments, og resultatene ble analysert ved hjelp av programmet Universal Analysis 2000 versjon 4.1D fra TA Instruments.

### 2.3.4 TGA

Målinger på TGA ble tatt av ferdigherdede prøver, og analysene ble kjørt både i nitrogen- og oksygenatmosfære (100 ml/min). Prøvene som ble analysert var H1, H2, H7, H8, H15 og H21.



Prøvene som ble valgt var de samme som ble analysert med både nitrogen og oksygen på DSC. Prøvemengde lå på ca 1 mg, og det ble brukt platinumbegre med aluminiumspanner inni.

Metoden for TGA, med analysetid på ca 50 min var:

- 1) Equilibrate at 30°C
- 2) Ramp 10°C/min to 500°C

Instrumentet var en TGA 2950 HR fra TA Instruments, og resultatene ble analysert ved hjelp av programmet Universal Analysis 2000 versjon 4.1D fra TA Instruments.

### 2.3.5 Reometer

Herdingen for prøvene H20 og H22 ble analysert ved reometer. Både H20 og H22 inneholdt like mengder funksjonelle grupper, men H20 var ikke tilsatt katalysator, mens H22 inneholdt TFB. Prøvene ble sugd fri for luft ved utpumping i varmeskap før analysen, men etter dette stod de i romtemperatur frem til målinger ble tatt.

Instrumentet var en Paar Physica UDS 200 (MC200 SN260855) fra Universal Dynamic Spectrometer. Det ble brukt en spindel av type MP30 (25 mm, 0°), med  $d=0,5$  mm. Analysen var en tidstest med oscillering; frekvens 1 Hz, amplitude gamma 5% og temperatur 60°C. Tidsintervallet var 1440 min (24 timer), og for H20 ble det foretatt målinger hvert minutt, mens for H22 ble det tatt måling hvert 5. minutt.

## 3 RESULTATER OG DISKUSJON

### 3.1 Visuell inspeksjon av prøver under herding

Det ble ikke foretatt noen systematisk inspeksjon av prøvene under herding, men Tabell 7 gir likevel en oversikt over de observasjoner som ble foretatt. Samtlige prøver hadde herdet etter endt herdetid (2-4 døgn), noen etter betydelig kortere tid enn dette. Selv prøver uten herdekatalysator herdet fint. Ut fra observasjonene ser man at prøver med DBTDL som katalysator herdet raskest, antagelig for raskt for at slike komposisjoner skal kunne benyttes i rakettdrivstoff, i alle fall ved herdetemperaturen 60°C. Prøven H14 (19 ppm DBTDL) var imidlertid flytende i alle fall de første 6 timer av herdingen, og var tilfredsstillende herdet etter endt herdetid. Herdetemperaturen for denne prøven var 25°C. Det er derfor mulig at man kan få bra nok "pot life" med DBTDL-blandinger ved å optimalisere herdetemperaturen.

Ved 60°C så det ut som om økende DBTDL-konsentrasjon førte til økende herdehastighet. Ved å gå så langt ned i konsentrasjon som 8 ppm (H7) holdt blandingen seg flytende i over 3 timer etter herdertilsetning. Observasjonene gir ikke grunnlag for å si hvordan TFB-konsentrasjonen innvirket på herdingen; til det var de for mangelfulle. Men det er interessant å legge merke til at TFB-prøvene H16 og H17 var flytende nærmere 5 timer etter herdertilsetning. Dessverre foreligger ikke sammenlignende observasjoner om hvordan herdingen utviklet seg i TFB-prøver

i forhold til i prøver uten katalysator. En slik sammenligning ville gitt informasjon om og i så fall hvordan TFB styrer herdingen.

Tabell 7. Observasjoner av herdeforløp

Prøve	Katalysator	Observasjoner ved ulike herdetider
H1	DBTDL (62 ppm)	2 t: Herdet
H2	Ingen	20 t: Seig/hard, klebrig. 41 t: Hard, gir etter ved trykk
H3	DBTDL (63 ppm)	40 min: Herdet
H4	DBTDL (28 ppm)	30 min: Flytende. 2 t: Herdet
H5	DBTDL (23 ppm)	1 t 50 min: Hard. 23 t: Herdet
H6	DBTDL (9 ppm)	64 min: Flytende. 4 t 4 min: Ikke flytende, men myk/klissete
H7	DBTDL (8 ppm)	3 t 17 min: Flytende, men seig. 22 t: Hard
H8	DBTDL (12 ppm)	1 t 52 min: Flytende. 2 t 57 min: Ikke flytende, men myk/klissete. 3 t 57 min: Hard, gir etter ved trykk
H9	DBTDL (12 ppm)	1 t 39 min: Flytende. 2 t 44 min: Ikke flytende, men myk/klissete. 3 t 44 min: Hard, gir etter ved trykk
H10	DBTDL (15 ppm)	1 t 29 min: Flytende (seig). 2 t 34 min: Hard, men gir etter ved trykk
H11	Ingen	Kun observasjon etter endt herdetid
H12	Ingen	Kun observasjon etter endt herdetid
H14	DBTDL (19 ppm)	6 t: Flytende. 24 t: Hard (herdet? - myk)
H15	TFB (0,15%)	1 t 5 min: Flytende. 18 t 14 min: Herdet
H16	TFB (0,15%)	4 t 40 min: Flytende.
H17	TFB (0,05%)	4 t 45 min: Flytende.
H18	TFB (0,29%)	Kun observasjon etter endt herdetid
H19	TFB (0,10%)	Kun observasjon etter endt herdetid
H20	TFB (0,05%)	Kun observasjon etter endt herdetid
H21	Ingen	Kun observasjon etter endt herdetid
H22	DBTDL (11 ppm)	Kun observasjon etter endt herdetid

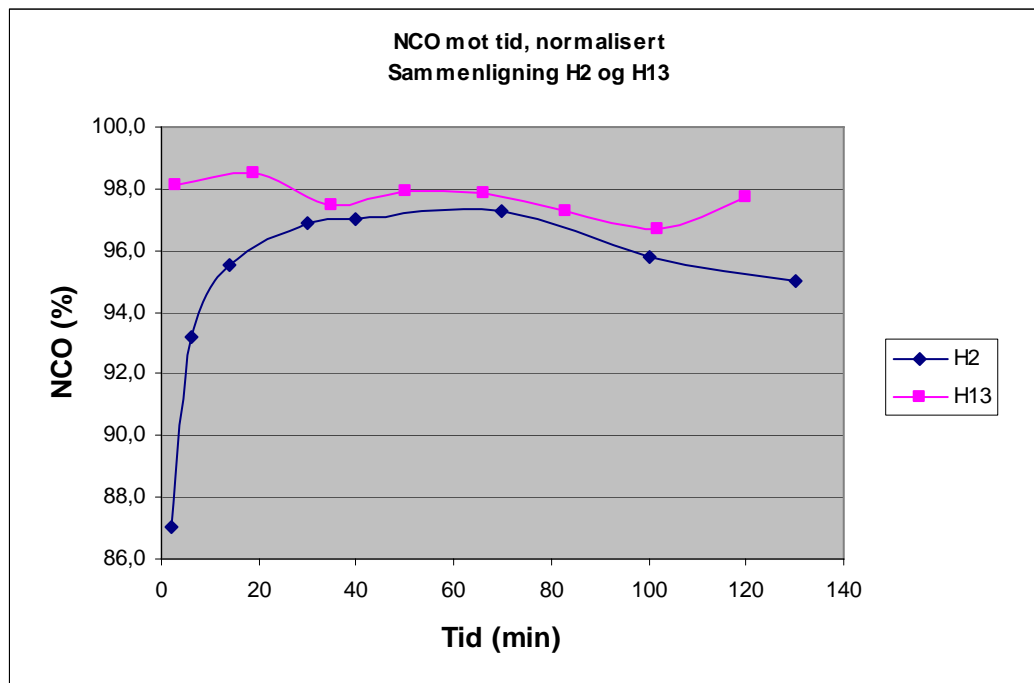
### 3.2 Herdeforløp ved FTIR

Spektre fra FTIR-analysene er lagret under Ingvild\_2006\IR\Spekter, hvor spekter for samme prøve er lagt i mapper med prøvenavnet. Analyser av spektrene er lagret under Ingvild\_2006\IR\Analyser i Excelfiler med navn på den prøven. Filen inneholder analyse av. Sammenligning av analysene, tabeller med hastighetskonstant og herdermengde og Arrhenius-plott finnes i Excelfilen "HTCE-prøver\_herding", lagret under Ingvild\_2006\HTCE. Kinetikkplottene er samlet i Appendiks A.1.

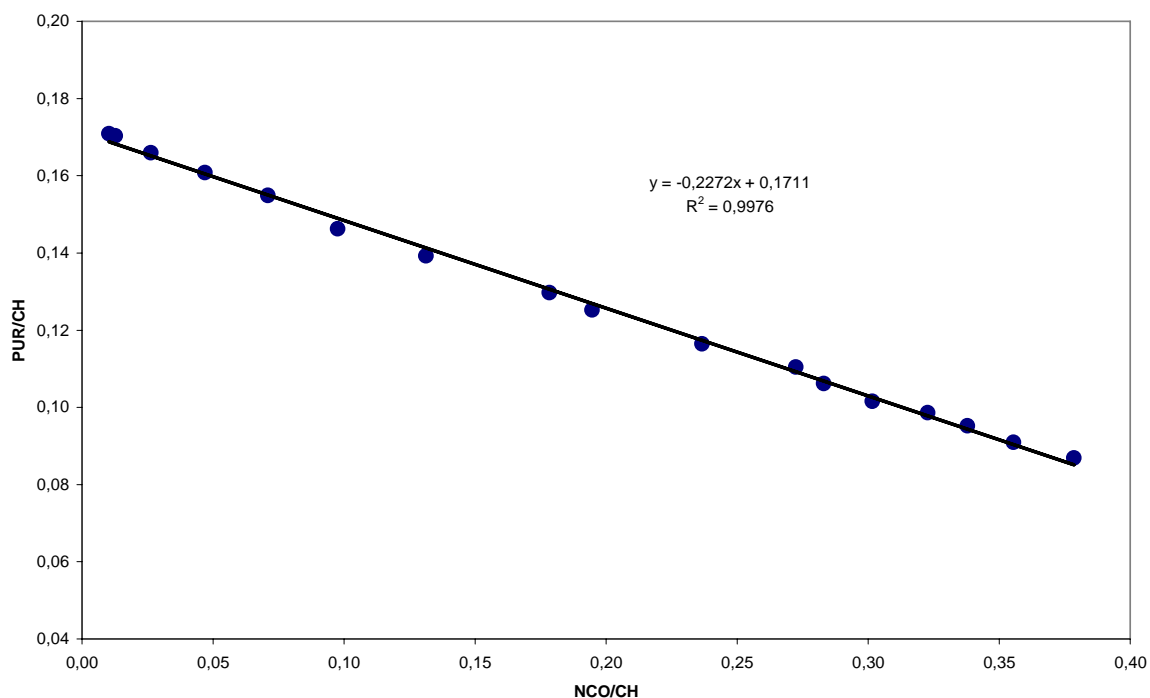
Ved herdeanalysen på FTIR ble to bånd studert. Ett ved  $2272 \text{ cm}^{-1}$  som representerte NCO og som avtok under herdingen. Det andre båndet ved  $1525 \text{ cm}^{-1}$  representerte polyuretan (PUR) og økte med herdingen. For NCO ble arealet av båndet delt på arealet av båndet for CH brukt som et mål for konsentrasjon. For PUR ble arealet og topphøyden av båndet delt på arealet for CH-båndet brukt som konsentrasjonsmål.

For en del av prøvene så det ut til at herdermengden økte i begynnelsen, for så å synke. Dette

skyldes mest sannsynlig at herderen var tyngre enn prepolymeren, og sank ned mot platen når herdingen ikke skjedde fort nok. For å prøve ut om dette var tilfelle, ble det for H13 tatt ut nye prøver for hver måling, hvor H13 hadde blitt rørt grundig på forhånd. En sammenligning av H13 og H2 (disse hadde lik sammensetning) viste at en med H13 ikke fikk oppgang i målt herdermengde, men samtidig ble kurven mer ujevn. Se Figur 2 for sammenligning.



Figur 2. Sammenligning av prøver med lik sammensetning, men med ulik FTIR-analysemetode



Figur 3. PUR mot NCO basert på arealer, for prøve H7

Hvis herderen ikke reagerer nevneverdig i bireaksjoner, skal polyuretanbåndet øke i takt med at isocyanatbåndet (NCO) minker. Et plott av PUR mot NCO skal da gi en rett linje. Dette stemte rimelig godt for alle prøvene, men det måtte tas hensyn til økingen i isocyanatbåndet i begynnelsen av herdingen, da det ikke var en tilsvarende minking i polyuretanbåndet. I Tabell 8 er regresjonsdata for plottene samlet. Man ser at for nær sagt alle prøvene var lineariteten ganske god. Det eneste unntaket var for H12, men denne prøven hadde en meget lav herdingshastighet, og målingene var derfor svært usikre. Man ser videre fra tabellen at stigningstallet for kurvene hadde en viss variasjon, men at alle lå mellom -0,17 og -0,30 (bortsett fra i tilfellet H12). Denne (forholdsvis beskjedne) variasjonen er det ikke gjort forsøk på å forklare innenfor rammen av dette arbeidet, men en del av forskjellene kan skyldes at beregningene ikke er foretatt i nøyaktig samme herdingsregime. Herdingshastigheten vil påvirke prøvens homogenitet, og det kan derfor ha oppstått konsentrasjonsgradienter i prøven under målingene. Figur 3 viser et plott av PUR mot NCO for prøve H7. Tilsvarende plott for de andre sammensetningene finnes i Appendiks A.1.

Tabell 8. Regresjonsdata for plott av PUR mot NCO

Prøve	Stigningstall	R <sup>2</sup>
H1	-0,28	0,977
H2	-0,17	0,975
H5	-0,30	0,985
H7	-0,23	0,998
H8	-0,30	0,994
H11	-0,27	0,992
H12	-0,37	0,856
H18	-0,30	0,992
H19	-0,28	0,989
H21	-0,33	0,997

### 3.2.1 Kinetiske parametere

Spektrene fra FTIR kunne benyttes til å se på kinetiske parametere for herdingen. Herdingsreaksjonen uten katalysator ble antatt å følge en 2.grads kinetikk. Så lenge en da har like mengder funksjonelle grupper ( $[NCO]=[OH]$ ), skulle dermed reaksjonen være 2.grads med hensyn på NCO. Dette gir at et plott av  $1/[NCO]$  mot tiden skulle være en rett linje. Dette stemte rimelig bra for prøvene uten katalysator, men det måtte tas hensyn til den nevnte økingen av herderkonsentrasjon i begynnelsen. Dermed ble dataene fra den første tiden ikke tatt med ved bestemmelse av hastighetskonstant.

For prøver med katalysator så det ut til at en 1.grads kinetikk stemte best, det vil si at et plott med  $\ln(NCO)$  mot tiden gav en rett linje. Det samme gjaldt for prøvene uten katalysator, der 2. ordens kinetikk i teorien skulle passet best. Årsak til dette er ukjent, men det kan skyldes at det er flere reaksjoner som skjer samtidig, og dermed gjør det umulig å måle verdier for kun hovedreaksjonen.

For begge typer reaksjoner (med og uten katalysator) passet kinetikken best i starten eller rett etter at herderkonsentrasjonen hadde sluttet å øke. Dette kan blant annet skyldes at blandingens viskositet økte med herdingen og dermed førte til at diffusjon ble vanskeligere for de store molekylene. At det er flere mulige reaksjoner kan også virke inn på dataene. Tabell 9 gir oversikt over hastighetskonstantene for 1. ( $k_1$ ) og 2. ordens ( $k_2$ ) kinetikk, med tidsintervall og regresjonsverdi.

Tabell 9. Hastighetskonstanter for tidsintervall ved herding, med regresjonsverdi.

Prøve	Tid etter herdertilsetning (min)		$k_1$ ( $10^{-3}/\text{min}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $10^{-3}/\text{min}$ ) (*)	$R^2$
	Fra	Til				
H1	12	73	43	0,9992	609	0,8877
H2	130	490	0,8	0,9993	2,2	0,9977
H5	13	73	11,6	0,9914	44	0,9646
H7	67	187	2,8	0,9968	8,7	0,9949
H8	45	185	7,8	0,9918	51	0,9438
H11	66	326	2,0	0,9974	6,6	0,9900
H12	292	693	0,2	0,9860	0,6	0,9823
H18	70	270	1,1	0,9942	3	0,9897
H19	59	259	1,2	0,9954	3,3	0,9895
H21	16	116	5,7	0,9964	26	0,9863

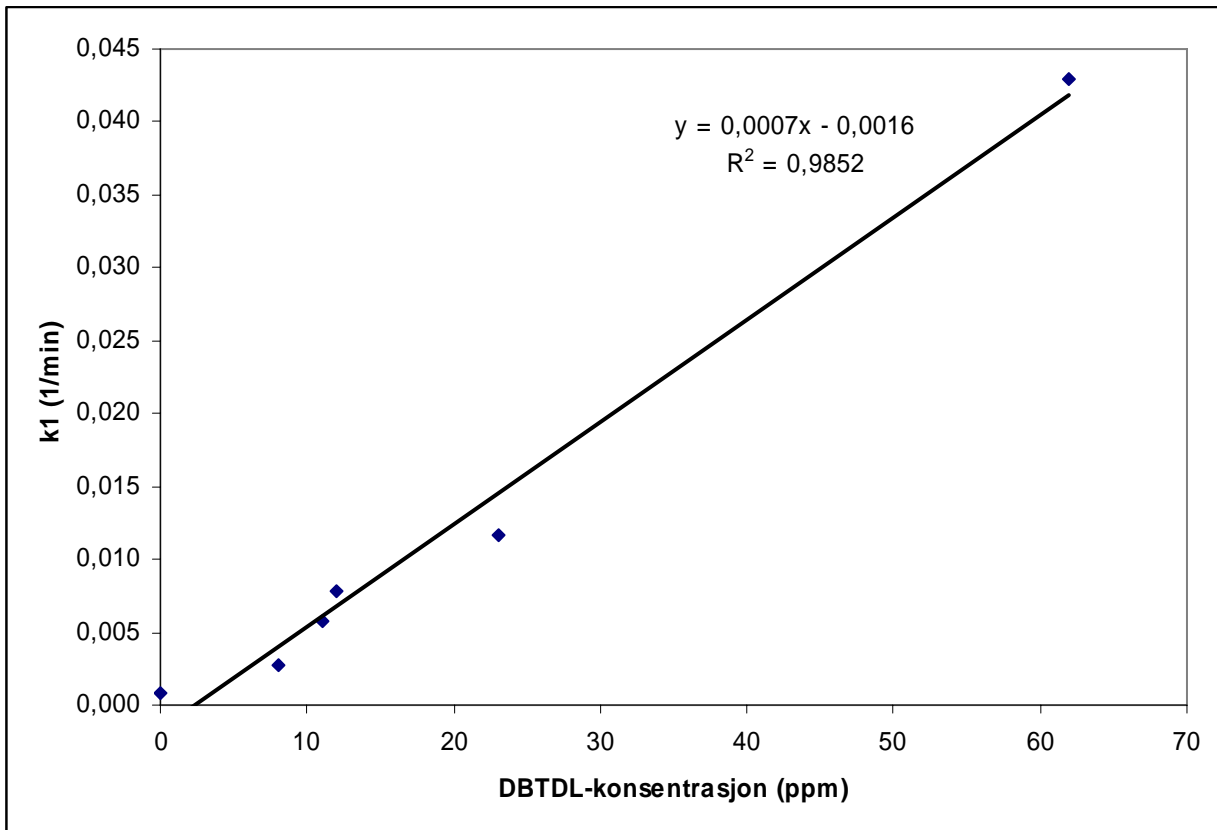
(\*) = Denne benevnningen blir riktig så lenge NCO-konsentrasjonen uttrykkes som prosentandel av den initielle NCO-konsentrasjonen (ved tid = 0).

$k_2$  for H8 ser ut til å passe minst med hensyn på regresjonsverdi, noe som kan passe bra siden H8 ikke har  $[\text{NCO}] = [\text{OH}]$  og dermed ikke har tilfredsstillt dette kravet.  $k_1$  passer bra i det tidsrommet som er valgt.

Fra resultatene vises det at DBTDL-prøvene herdet raskere enn TFB-prøvene. Selv med svært små mengder DBTDL som i H7, er  $k_1$  (og  $k_2$ ) større enn for prøvene med TFB. For prøvene med TFB, H18 og H19, er det liten forskjell i hastighetskonstantene. Siden H19 har halvparten så høy konsentrasjon av TFB som H18, var det forventet at hastighetskonstantene skulle reflektere dette. Spørsmålet er om det er nådd et platå for hvor mye TFB som trengs, eller om TFB er utilstrekkelig løst i prepolymere. Effekten av mykner på herdingen vises ved at H21 har ca halvparten så store hastighetskonstanter som for H5. DBTDL-mengden var da også tilsvarende større i H5. Kinetikken ser ut til å være den samme med mykner som uten.

I Figur 4 er hastighetskonstanten  $k_1$  plottet mot katalysatormengde (ppm DBTDL). Punktene gir en brukbar tilpasning til en rett linje. Det er imidlertid ikke gitt at man setter at det kinetiske hastighetsuttrykket for herdingen er:  $-d[\text{NCO}]/dt = k_1 \cdot [\text{DBTDL}] \cdot [\text{NCO}]$ , og så sette opp forslag til reaksjonsmekanismer som passer med dette empiriske uttrykket. For det første var sammensetningene er ikke helt like i blandingene som det er referert til i Figur 4. Man kan likevel hevde at i det tidsintervallet  $k_1$  er beregnet innen var isocyanatkonsentrasjonene relativt like, kanskje bortsett fra i prøve H21. For det andre vil viskositeten høyst sannsynlig være en del forskjellig i prøvene, og det kan gi opphav til diffusjonsbegrensninger for herdingsreaksjonen. For det tredje ville det vært ønskelig med flere punkter på linjen i Figur 4, spesielt i området

mellom 30 og 50 ppm. Det ble forøvrig ikke funnet grunnlag for å si noe om hvordan eller om TFB-konsentrasjonen påvirket herdingshastigheten.



Figur 4. DBTDL-konsentrasjonens innvirkning på hastighetskonstanten for herdingen

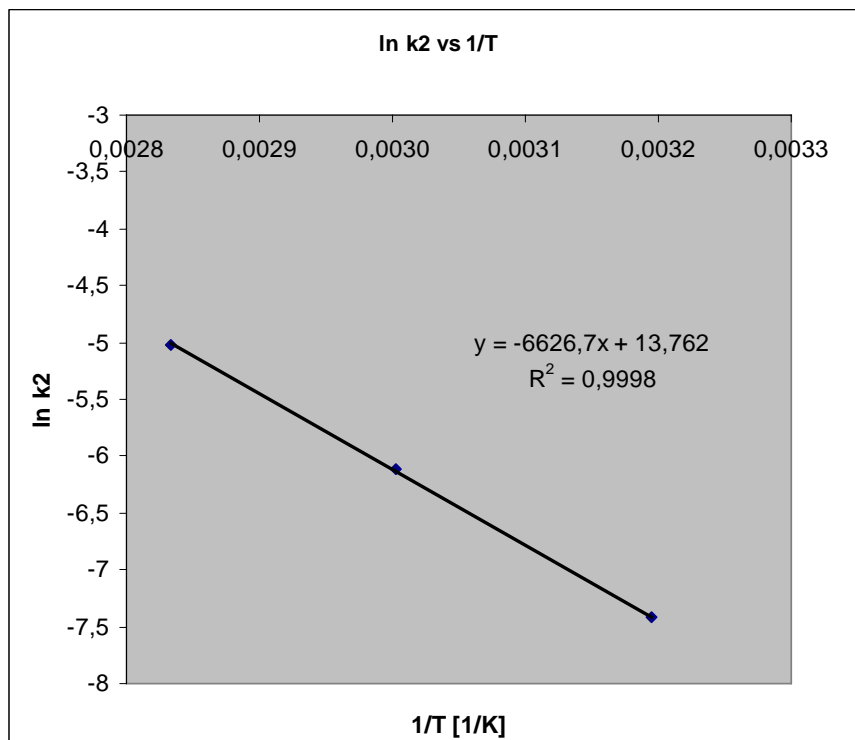
H2, H11 og H12 hadde lik sammensetning, men ulik herdetemperatur på IR. Sammenhengen mellom  $k$  og temperatur er gitt av Arrhenius' ligning:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Hvor  $A$  er en konstant (Arrhenius' faktor),  $E_a$  er aktiveringsenergien,  $R$  er universell gasskonstant lik  $8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ , og  $T$  er temperaturen i kelvin (K). Et plott av  $1/T$  mot  $\ln k_2$  skal i teorien gi en rett linje med stigningstall lik  $-E_a/R$ . Data for plottet er gitt i Tabell 10, plottet er gitt i Figur 5 med ligning og regresjonskonstant. Regresjonskonstanten gitt i Figur 5 viser at dataene stemmer godt. Stigningstallet multiplisert med  $-R$  gir  $E_a$  på  $55 \text{ kJ}$ , og regresjonsanalyse i Excel gav standardavvik på  $1 \text{ kJ}$ .

Tabell 10. Data til Arrheniusplott for reaksjon uten katalysator

Prøve	$k_2$ (1/min)	$T$ (°C)	$\ln \{k_2\}$	$1/T$ (1/K)
H2	0,0022	60	-6,1193	0,0030
H11	0,0066	80	-5,0207	0,0028
H12	0,0006	40	-7,4185	0,0032



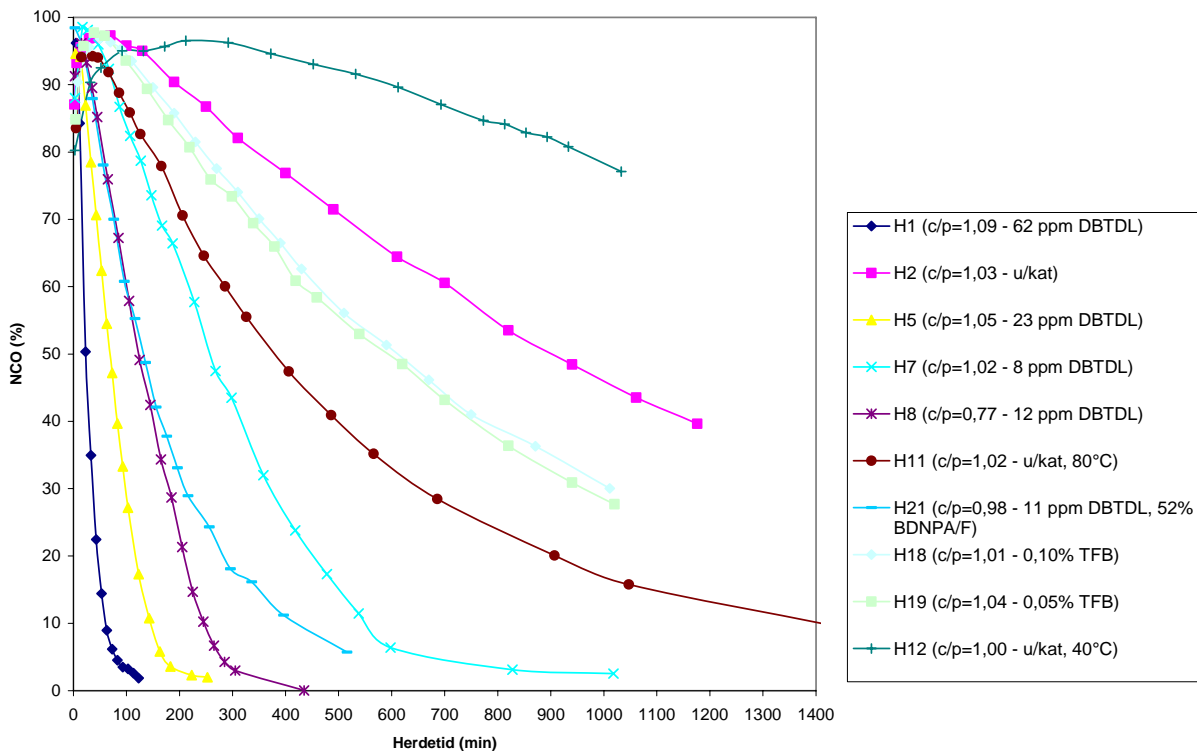
Figur 5. Arrheniusplott for reaksjon uten katalysator

### 3.2.2 Tid for halvert herdermengde

Erfaringsmessig vil drivstoffblandingen bli seig ved det tidspunktet hvor halvparten av herderen er brukt opp. Dette vil selvsagt variere noe med type blanding, men samtidig vil denne halveringstiden være en nyttig referanse. Tidspunktet for halvert herdermengde har blitt bestemt grafisk, ved å plote mengde NCO igjen i prosent mot tiden. Prosent herder igjen er bestemt ved å anslå en maks mengde herder, og sette denne lik 100%. Figur 6 viser graf hvor % NCO igjen er plottet mot tiden. Tabell 11 gir tidspunkt for halvert herdermengde, bestemt ut fra grafen i Figur 6. I Tabell 11 er også en beregnet halveringstid oppført. Denne er fremkommet ved å benytte 1. ordens hastighetskonstanter fra Tabell 9 i uttrykket  $t = \ln 2/k_1$ . Her ser en igjen at DBTDL er en meget effektiv katalysator, og at H1 med 62 ppm DBTDL har nådd halvert herdermengde ved 20 min. Uten katalysator tar det 880 min, med 0,1 vekt% TFB tar det 600 min. H21 brukte omtrent dobbelt så lang tid på å nå halvert herdermengde som H5.

Tabell 11. Grafisk og kinetisk (1. orden) bestemt tidspunkt for 50% herdermengde igjen.

Prøve	Grafisk (min)	Kinetisk (min)
H1	20	16
H2	880	866
H5	67	60
H7	260	248
H8	127	89
H11	387	347
H12	Ikke bestemt	3500
H18	600	630
H19	620	578
H21	133	122



Figur 6. Uomsatt herdermengde (i prosent) som funksjon av herdetid

### 3.3 Reologiske målinger av herdingsforløpet

Rådata for reologitestene er lagret i Excel filen "HTCE\_reometer" under Ingvild\_2006\HTCE. Kurver basert på disse dataene ligger i samme mappe som wordfiler med navn "Figur\_Reometer\_H20" og "Figur\_Reometer\_H20".

Damping factor ( $\tan \delta = G''/G'$ ) hadde verdien 1 ved 800 min for H20. For H22 var  $\tan \delta$  lik 1 mellom to målinger, ved interpolering mellom de to punktene ble tidspunktet 658 min. Nøkkeltall for reologianalysene er gitt i Tabell 12 og Tabell 13; lagringsmodul og kompleks viskositet ved det tidspunkt  $\tan \delta$  lik 1 og ved 1440 minutter (24 timer), samt kompleks viskositet etter 60 minutter.

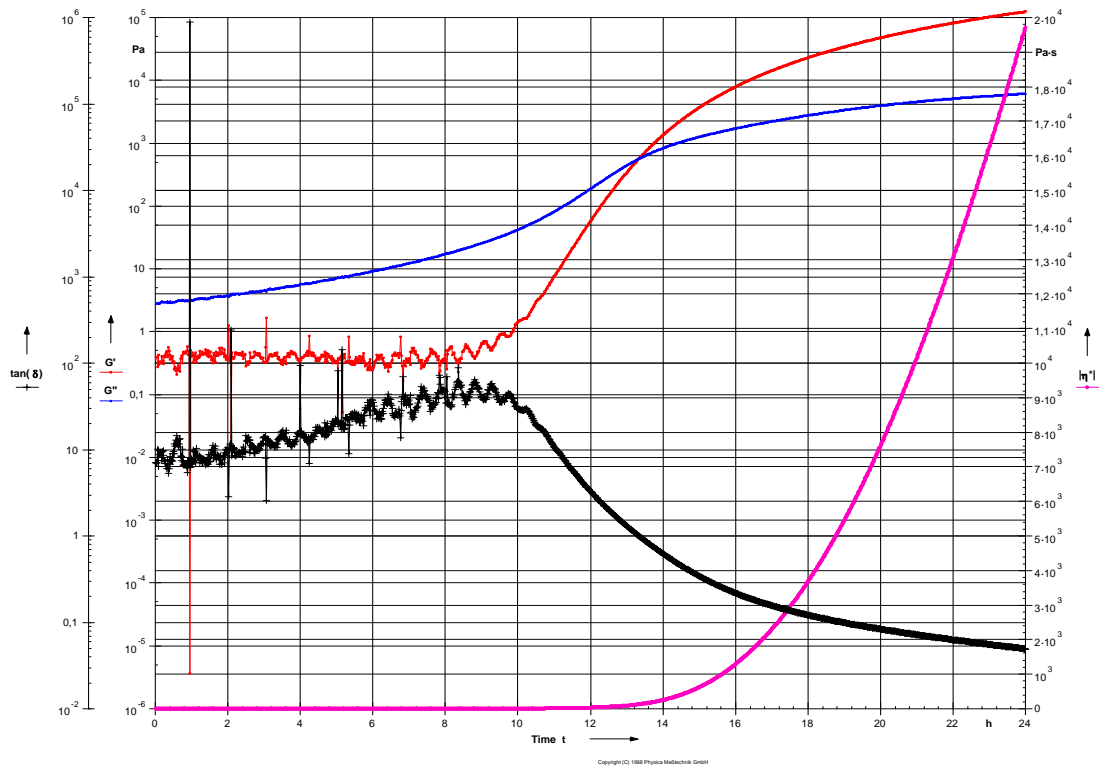
Tabell 12. Nøkkeltall fra reologianalyse av prøve H20

Målepunkt (minutter)	Kompleks Viskositet (Pa·s)	Lagringsmodul (Pa)	$\tan \delta$
60	0,51	0,4	7,8
800	127	562	1,0
1440	19700	124000	0,049

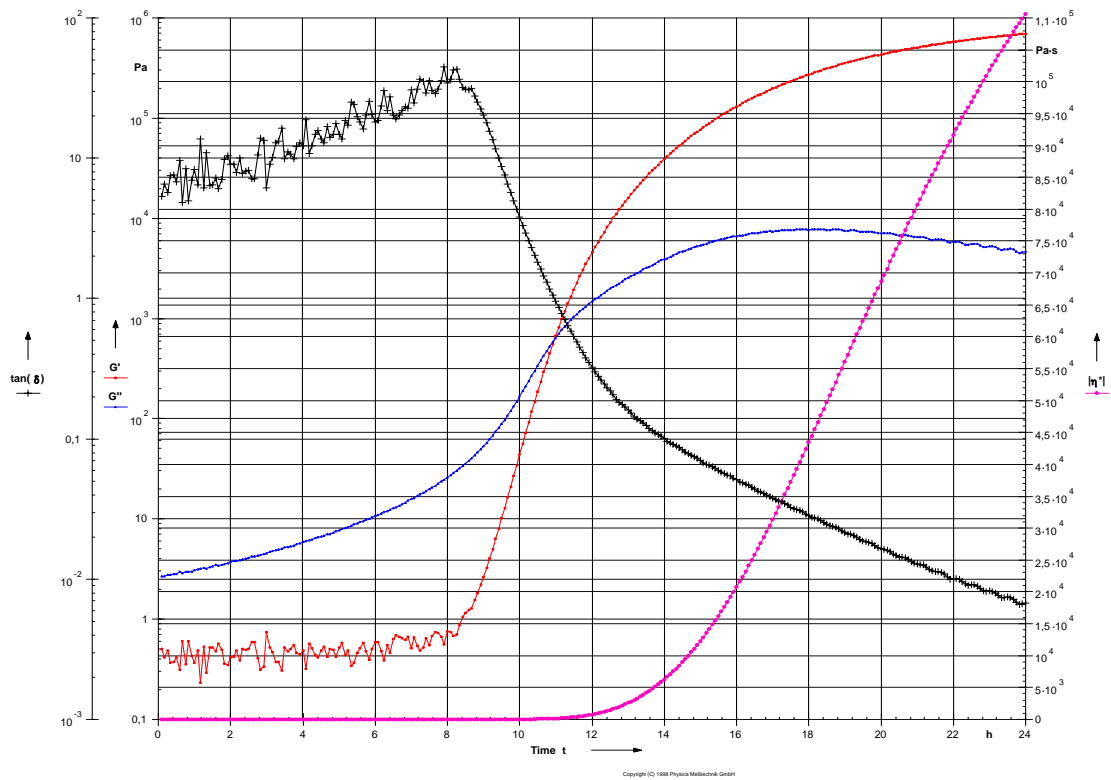
Tabell 13. Nøkkeltall fra reologianalyse av prøve H22

Målepunkt (minutter)	Kompleks Viskositet (Pa·s)	Lagringsmodul (Pa)	$\tan \delta$
60	0,50	0,4	8,4
658	138	615	1,0
1440	111000	695000	0,0068





Figur 7. Resultat av reologianalyse for H20. Damping factor  $\tan \delta$  i svart, lagringsmodul  $G'$  i rødt, tapsmodul  $G''$  i blått, og kompleks viskositet  $[\eta^*]$  i rosa.



Figur 8. Resultat av reologianalyse for H22. Damping factor  $\tan \delta$  i svart, lagringsmodul  $G'$  i rødt, tapsmodul  $G''$  i blått, og kompleks viskositet  $[\eta^*]$  i rosa.

Prøve H20 inneholdt ikke herdekatalysator, mens H22 var tilsatt katalysatoren TFB. Tidspunkt for tan  $\delta$  lik 1 stemte ganske godt overens med den grafisk bestemte tiden for halvert herdermengde i Tabell 11 for prøvene H2 og H19. Det vises også tydelig fra resultatene at TFB gjør at drivstoffet herder raskere enn uten katalysator. Figur 7 og Figur 8 viser resultat av reologianalysen for henholdsvis H20 og H22 grafisk. Her ser en også at kompleks viskositet øker drastisk etter at tan  $\delta$  ble lik 1. Det er ved dette punktet dannelsen av kryssbindinger er mest markant.

### 3.4 Shore A

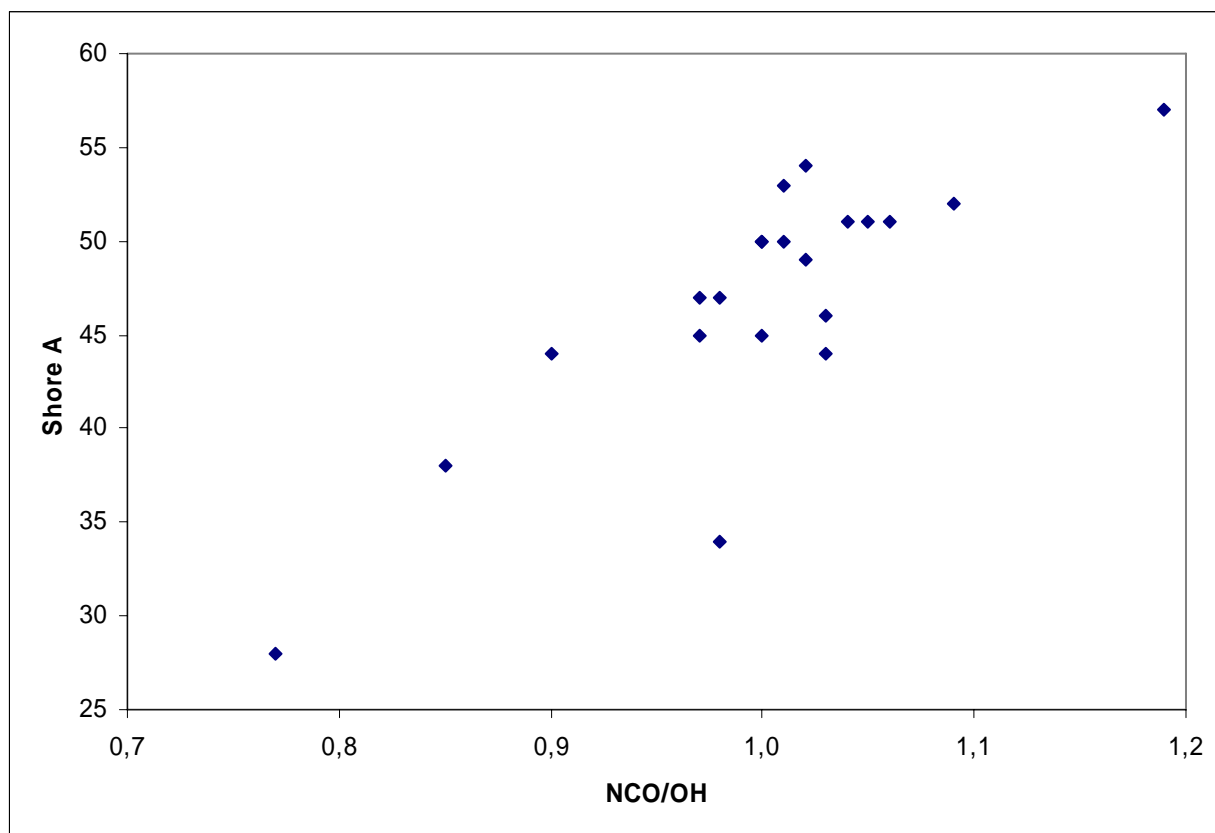
Rådata for hardhetstesting er lagret i Excel filen "HTCE-prøver\_termoanalyser og hardhetstesting" under Ingvild\_2006\HTCE.

Tabell 14. Shore A-verdier for prøvene

Prøve	Katalysator	NCO/OH	Shore A (Gjennomsnitt)	Standardavvik
H1	DBTDL (62 ppm)	1,09	52	2
H2	Ingen	1,03	46	1
H3	DBTDL (63 ppm)	1,19	57	5
H4	DBTDL (28 ppm)	1,00	50	2
H5	DBTDL (23 ppm)	1,05	51	1
H6	DBTDL (9 ppm)	1,01	53	2
H7	DBTDL (8 ppm)	1,02	54	2
H8	DBTDL (12 ppm)	0,77	28	1
H9	DBTDL (12 ppm)	0,85	38	1
H10	DBTDL (15 ppm)	0,90	44	1
H11	Ingen	1,02	49	3
H12	Ingen	1,00	45	1
H14	DBTDL (19 ppm)	0,97	47	1
H15	TFB (0,15%)	0,98	47	2
H16	TFB (0,15%)	1,00	50	0
H17	TFB (0,05%)	0,97	45	1
H18	TFB (0,29%)	1,01	50	1
H19	TFB (0,10%)	1,04	51	1
H20	TFB (0,05%)	1,03	44	1
H21	Ingen	0,98	34	1
H22	DBTDL (11 ppm)	1,06	51	1

Tabell 14 gir gjennomsnittsverdi av Shore A (avlest etter 5 sekunder) med standardavvik for de ulike prøvene. Verdiene viser at herdekatalysatoren har liten innvirkning på hardheten, og det kan se ut til at det samme gjelder for herdetemperatur. Derimot har herdermengde (dvs forholdet mellom NCO og OH) noe å si, både H8 og H9 har lavere Shore A verdi enn de prøvene med større NCO/OH – forhold, men som ellers har lik sammensetning. Dette har sammenheng med at det blir færre kryssbindinger med mindre herdermengde. I Figur 9 er Shore A-verdiene fra Tabell 14 plottet mot NCO/OH-forholdet. Et punkt på dette diagrammet følger denne trenden

vesentlig dårligere enn de andre. Det aktuelle punktet er Shore A-verdien til prøven H21, den eneste prøven med mykner. Det viser at tilsetning av mykner fører også til lavere Shore A-verdi enn tilsvarende prøver uten. Dette kan også forklares med lavere kryssbindingsgrad.



Figur 9. Shore A som funksjon av NCO/OH (c/p)

### 3.5 DSC

Rådata fra DSC-analyse av prøvene finnes i Ingvild\_2006\DSC i mappene "Med N2-atm" og "Med O2-atm". Resultat av analyse finnes i Excel filen "HTCE-prøver\_thermoanalyser og hardhetstesting" lagret i mappen Ingvild\_2006\HTCE. DSC-kurvene er vist i Appendiks A.2.

#### 3.5.1 Analyser i nitrogenatmosfære

Resultatet av kjøringene i nitrogenatmosfære ble analysert for å finne glasstransisjonstemperatur (T<sub>g</sub>) for drivstoffprøvene. Tabell 15 gir oversikt over temperaturintervall og T<sub>g</sub> bestemt for oppvarming og nedkjøling, samt gjennomsnittlig T<sub>g</sub>. H1 ble også analysert med lavere oppvarmingshastighet, Tabell 16 gir oversikt over glasstransisjonstemperatur fra denne kjøringen. Glasstransisjonstemperaturen for kjøringene med H1 er rimelig like, men kurvene er forskjellige.

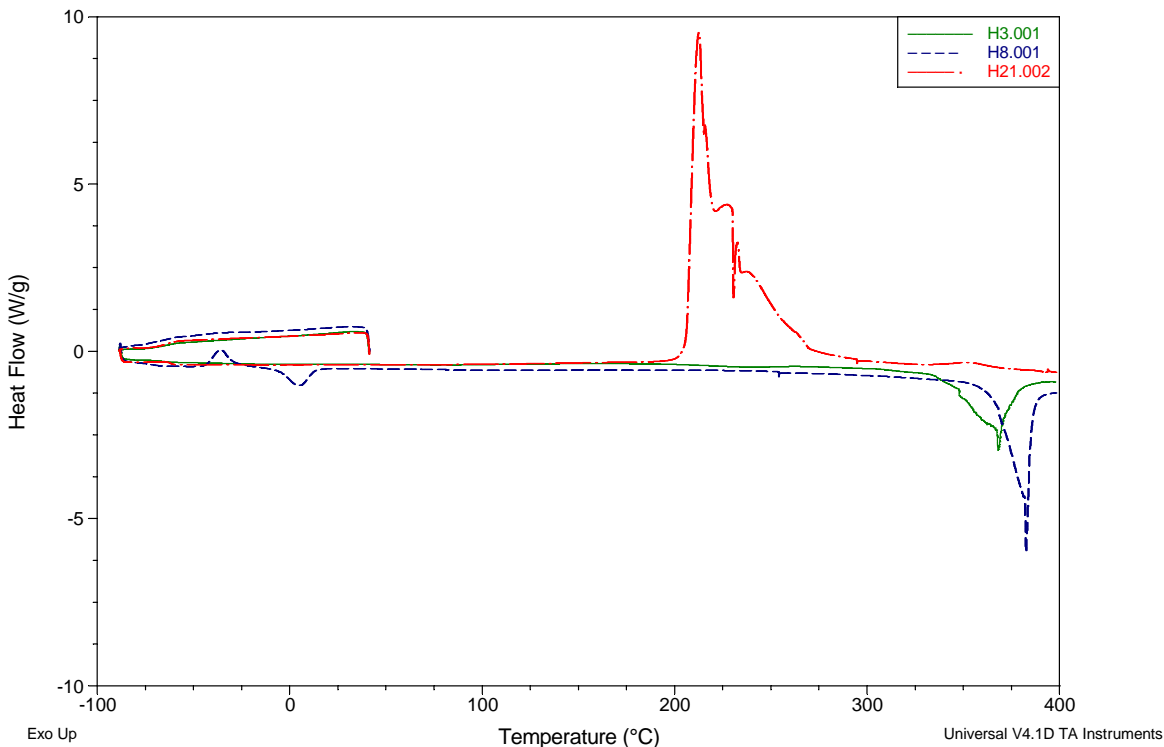
Med unntak av H21 hadde samtlige av prøvene en endoterm reaksjon rundt 350°C. Temperaturintervallet for reaksjonen varierte, men dette kan blant annet skyldes forskjell i prøvemengde og hvordan prøven var fordelt i pannene.

Tabell 15. Glasstransisjonstemperatur fra analyse i nitrogenatmosfære (10 K/min)

Prøve	Oppvarming			Nedkjøling			Gjennomsnitt
	Tg (°C)	Intervall (°C)		Tg (°C)	Intervall (°C)		Tg (°C)
H1	-67,6	-69,1	-62,7	-65,3	-72,1	-60,8	-66,4
H2	-69,1	-72,4	-65,7	-66,6	-72,2	-60,4	-67,9
H3	-66,5	-69,7	-62,1	-65,0	-72,0	-59,3	-65,8
H7	-65,0	-71,0	-64,5	-60,7	-69,3	-59,4	-62,9
H8	-71,2	-74,6	-67,6	-65,4	-76,5	-60,5	-68,3
H9	-69,9	-72,3	-66,7	-63,7	-73,0	-61,0	-66,8
H10	-68,4	-71,3	-65,5	-63,4	-70,1	-60,2	-65,9
H14	-68,5	-70,1	-64,7	-69,7	-73,4	-62,6	-69,1
H15	-68,3	-70,7	-64,8	-65,7	-71,8	-61,5	-67,0
H21	-62,2	-63,2	-61,1	-63,6	-69,6	-59,4	-62,9

Tabell 16. Glasstransisjonstemperatur for H1 med lavere oppvarmingshastighet (1 K/min)

Prøve	Oppvarming			Nedkjøling			Gjennomsnitt
	Tg (°C)	Intervall (°C)		Tg (°C)	Intervall (°C)		Tg (°C)
H1	-72,4	-70,2	-69,0	-65,2	-66,0	-64,7	-68,8



Figur 10. Sammenligning av DSC-kurver ved kjøring i nitrogen, prøve H3, H8 og H21.

H21 hadde derimot en eksoterm reaksjon. Tabell 17 gir oversikt over temperaturintervall og areal av toppen, analysen er gjort av varmekapasitetskurven. Den eksoterme toppen antas å skyldes dekomponering av mykneren (4).

Tabell 17. Toppanalyse av varmekapasitetskurve for H21 ved kjøring i nitrogenatmosfære.

Prøve	Start	Onset	Maksimum	Stopp	Area
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g)
H21	150	205,7	212,7	380	1422

I tillegg hadde H8 og H9 reaksjoner som skjedde under og ved 0°C. Dette kan skyldes forurensing, hvis ikke kan det ha sammenheng med at disse prøvene hadde mindre herdermengde enn resten av prøvene. Figur 10 gir en sammenligning av analysekurvene for H3, H8 og H21.

### 3.5.2 Analyser i oksygenatmosfære

Med unntak av H21 ble analysekurvene fra kjøring i oksygenatmosfære helt forskjellig fra kjøringene i nitrogenatmosfære. For samtlige analyser ble det eksoterm topp ved rundt 200°C, og med unntak av H21 ble det også en eksoterm topp over 300°C. Tabell 18 gir oversikt over temperaturintervall og areal av toppene, analysen er gjort av varmekapasitetskurven.

Tabell 18. Toppanalyse av varmekapasitetskurve for kjøring i oksygenatmosfære

Prøve	Start	Onset	Maksimum	Stopp	Areal
	°C	°C	°C	°C	J/g
H1	148,8	199,9	207,5	249,8	497,4
	262,6	352,7	354,6	370,6	1087
H2	149,8	198,9	206,8	238,4	297,3
	241,9	304,3	310,2	398,3	3780
H7	174,5	200,2	207,6	224,9	245,5
	232,7	339,5	343,3	398,3	4718
H8	160,2	191,5	200,9	229,8	29,79
	357,0	376,2	381,2	398,4	3364
H15	179,8	194,8	199,2	250,0	193,5
	360,0	387,8	387,6	398,4	4626
H21	149,8	196,2	204,8	386,2	1767

Grunnen til at H21 er ulik de andre kurvene antas å skyldes mykneren. De andre kurvene, med unntak av H8, er forholdsvis like, ulikheter i arealet for den siste toppen kan skyldes at reaksjonen ikke er ferdig ved 400°C. H8 viste igjen reaksjonen rundt 0°C, og hadde nesten ikke reaksjon ved 200°C.

## 3.6 TGA

Rådata fra DSC-analyse av prøvene finnes i Ingvild\_2006\TGA i mappene "Med N2-atm" og "Med O2-atm". Resultat av analyse finnes i Excel filen "HTCE-prøver\_thermoanalyser og hardhetstesting" lagret under mappen Ingvild\_2006\HTCE. TGA-kurvene er vist i Appendiks A.3.

### 3.6.1 Analyser i nitrogenatmosfære

Alle prøvene tapte over 90% av vekten ved oppvarming til 500°C, og med unntak av H21 skjedde det i omtrent samme intervall. H21 mistet vekt i to temperaturintervaller, hvor det første svarte omtrent til vektinnhold av mykner (4). Tabell 19 gir oversikt over signalendring i vekt%, hvilket intervall endringen skjedde i, samt makspunkt for den deriverte kurven av vekt% med hensyn på temperatur. Signalmaksimum for den deriverte kurven stemte brukbart overens med den endoterme toppen som kom frem i DSC-analyse med nitrogen.

Tabell 19. Signalendring i vekt%, temperaturintervall og maksimum for den deriverte av vekt% mhp temperatur ( $dw/dT$ ), ved oppvarming i nitrogenatmosfære.

Prøve	Start (°C)	Makspunkt (°C)	Signalendring (vekt%)	Temperatur ved signalmaksimum av $dw/dT$ (°C)
H1	250	450	90,2	356,8
H2	250	450	97,4	362,5 og 393,1
H7	250	450	93,6	358,1
H8	250	450	95,2	369,4
H15	250	450	95,4	361,5
H21	100	275	52,5	198,4
	275	450	43,9	386,7

### 3.6.2 Analyser i oksygenatmosfære

Tabell 20. Signalendring i vekt%, temperaturintervall og maksimum for den deriverte av vekt% mhp temperatur, ved oppvarming i oksygenatmosfære.

Prøve	Start (°C)	Makspunkt (°C)	Signalendring (vekt%)	Temperatur ved signalmaksimum av $dw/dT$ (°C)
H1	175	325	43,9	203,5 og 290,5
	325	495	47,5	329,6
H2	160	356	63,1	198,3 og 296,6
	356	379,9	11,2	363,7
	380	495	21,4	403,3
H7	190	375	59,5	-
	375	400	34,3	377,1
H8	175	374	68,3	207,2 og 325,7
	374	495	26,1	382,4 og 398,2
H15	175	370	62,2	339,2
	370	396	13,5	374,2
	396	495	18,4	403,9
H21	125	235	53,3	192,6
	235	495	44,7	321,8

Alle prøvene tapte over 90% av vekten ved oppvarming til 500°C, som for kjøring i nitrogenatmosfære. Men for kjøring i oksygenatmosfære skjedde denne endringen i vekt over flere intervall. H21 hadde igjen to intervall med vekttap, hvor den første tilnærmet svarte til

myknerinnholdet. Tabell 20 gir oversikt over signalendring i vekt%, hvilket intervall endringen skjedde i, samt maksimum for den deriverte kurven av vekt% med hensyn på temperatur. For de fleste prøvene samsvarte noen av signalmaksimum for den deriverte kurven med tilsvarende kjøring på DSC.

## 4 KONKLUSJON

### 4.1 Herding og hardhet

Alle prøvene oppnådde tilfredsstillende herdingskvalitet. Det gjaldt både prøver med og uten katalysator og den med 52 vekt% mykner. Problemet var å få til rett herdetid, da de uten katalysator herdet temmelig sakte, mens de med DBTDL som katalysator herdet for raskt for praktisk anvendelse i større skala. Herdetiden økte med økende mengde DBTDL, og for å få lang nok pot life i DBTDL-prøver må det tilsettes upraktisk små mengder herdekatalysator. Et alternativ kan være å gå en del ned i herdtemperatur (fra 60°C).

I prøver med TFB ble herdetiden litt mindre enn i prøver uten katalysator, men det er mulig at TFB må tilsettes på annen måte enn det som er gjort i dette arbeidet for å få en bedre katalytisk effekt. Resultatene fra FTIR og reometeret stemmer ganske godt overens med hensyn til herdetid, og indikerte pot life på drøyt 10 timer ( $\tan\delta=1$ ) for en TFB-prøve.

FTIR-målingene tydet på en økning i herdermengde den første perioden etter herdertilsetning, men det skyldes at herderen oppkonsentreres nær IR-platen under første del av forsøket, slik at man i starten har konsentrasjonsgradienter. Etter denne initielle perioden så kinetikken for den katalyserte reaksjonen så ut til å være av (pseudo) 1. orden. For å unngå problemet med konsentrasjonsgradienter i starten av forsøket, ble det forsøkt å røre godt om i en blanding under herding, ta ut en prøve fra den og analysere prøven på IR-instrumentet. Dette ble gjort ved ulike herdetider, men metoden var tungvindt, og kurvene fra analysen ble styggere på grunn av blant annet forskjell i mengde prøve som settes på for hver gang. Samtidig passet ikke 1. ordens kinetikk godt hvis en så på hele tidsperioden.

For prøvene uten katalysator så det ut til at 2. ordens kinetikk kunne stemme godt, men 1.ordens kinetikk så ut til å stemme noe bedre. Den ukatalyserte reaksjonen burde i utgangspunktet stemme best, da reaksjonen er bimolekylær i elementærtrinnet. Ved å bruke hastighetskonstanten bestemt fra 2. ordens kinetikk og plote disse mot invers herdtemperatur i et Arrheniusplott så det ut til at tallene stemte godt i forhold til Arrhenius' ligning. Aktiveringsenergien for reaksjonen ble  $55\pm 1$  kJ/mol.

Fra FTIR-undersøkelsene ble det også funnet at det ble dannet uretanbindinger i samme takt som isocyanat ble forbrukt. Det tyder på at det ikke skjedde noen signifikante bireaksjoner med herder.

Hardheten av prøvene ble påvirket av mengden herder og tilsetning av mykner; hvis mykner ble tilsatt eller herdermengden redusert ble Shore A-verdien lavere. Dette skyldes at konsentrasjonen av kryssbindinger blir mindre. Tilsetning av katalysator endret ikke hardheten signifikant.

## 4.2 Termoanalyse

Glasstransisjonstemperaturen for prøvene lå omtrent på samme temperaturintervallet for alle prøvene, mellom  $-60$  og  $-70^{\circ}\text{C}$ . At temperaturintervallet for glasstransisjonen er så lavt er bra, og det så ikke ut som verken katalysator, herdetemperatur, herdermengde eller endring av oppvarmings-/nedkjølingshastighet endret  $T_g$  nevneverdig. Det gjorde heller ikke tilsetning av mykner. Det siste kan kanskje virke litt overraskende, men kan forklares med at  $T_g$  til den mykneren som ble benyttet (BDNPA/F) er relativt nær  $T_g$  for HTCE.

Termoanalysene kjørt i nitrogenatmosfære og oksygenatmosfære viste to helt ulike kurver for de fleste prøvene. Kun H21 hadde lignende reaksjoner i nitrogen- og oksygenatmosfære. Reaksjonen i oksygenatmosfære antas å være en forbrenningsreaksjon. Ved oppvarming til  $500^{\circ}\text{C}$  mistet alle prøvene over 90% av vekten i så vel nitrogenatmosfære som i oksygenatmosfære. I nitrogenatmosfære skjedde dette ved høyere temperatur, og kun ett temperaturintervall for alle prøver utenom H21. I oksygenatmosfære skjedde vekttapet over flere temperaturintervaller, og vekttapet startet tidligere. For H21 var kurvene rimelig like i oksygen- og nitrogenatmosfære. Vekttapet skjedde i to intervaller, hvor mykneren antas å dekomponere i det første. Analysene ved TGA og DSC stemte godt overens med hverandre, i og med at reaksjonstemperaturene så ut til å ha godt samsvar i de to analysene.



## APPENDIKS

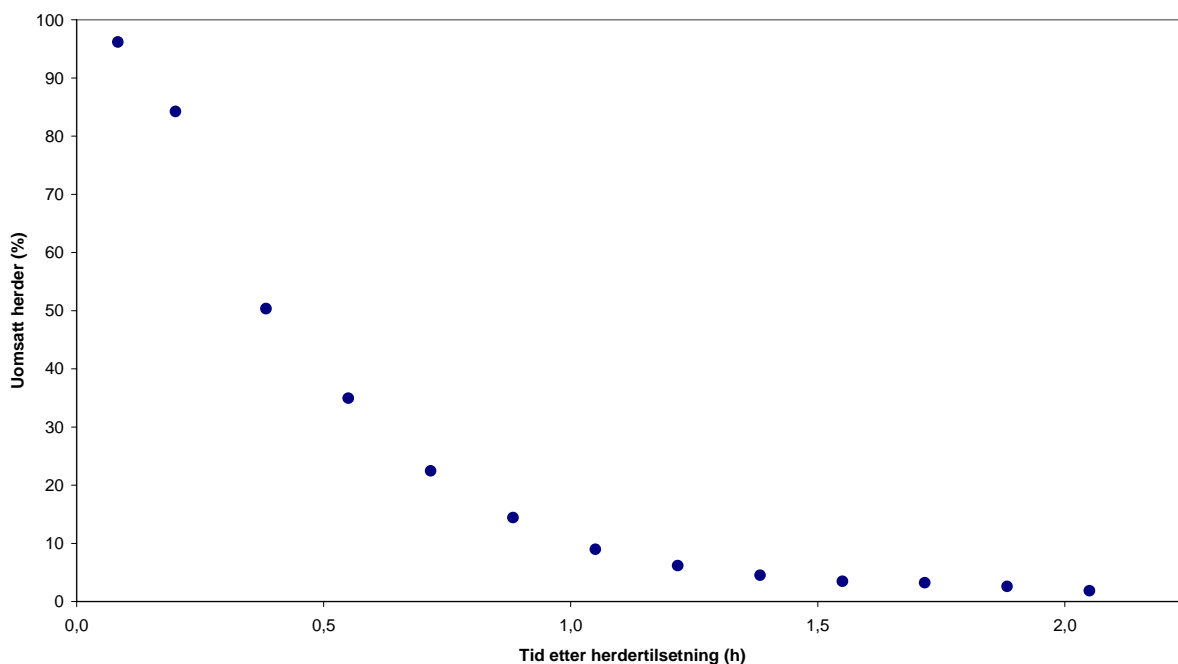
### A.1 Herdingskinetikkurver basert på FTIR-analyser

Alle kurvene i figurene i dette appendikset er konstruert fra FTIR-data (HATR). For hver polymerprøve (som her har fått sitt eget underkapittel) er følgende figurer tatt med:

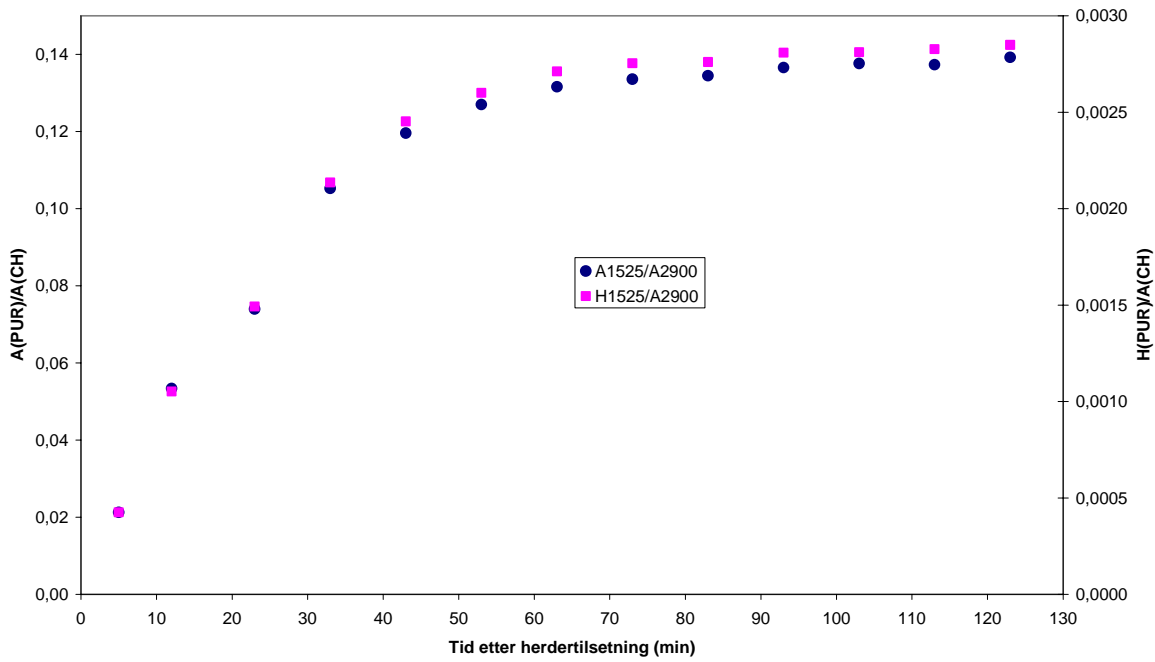
- 1) Gjenværende herdermengde vs herdetid
- 2) Dannet uretan vs herdetid. Både topphøyder og arealer av uretanbånd er lagt til grunn for kurvene.
- 3) Plott av dannet uretan vs gjenværende herdermengde.
- 4) Kinetikkplott, hele tidsintervallet som målingene ble foretatt i. Både 1. og 2. ordens kinetikkurver er vist.
- 5) Kinetikkplott i et begrenset tidsintervall der man har et rimelig lineært område. Både 1. og 2. ordens kinetikkurver er vist. Det er disse plottene de kinetiske parameterne (i avsnitt 3.2) er bestemt fra.

#### A.1.1 H1

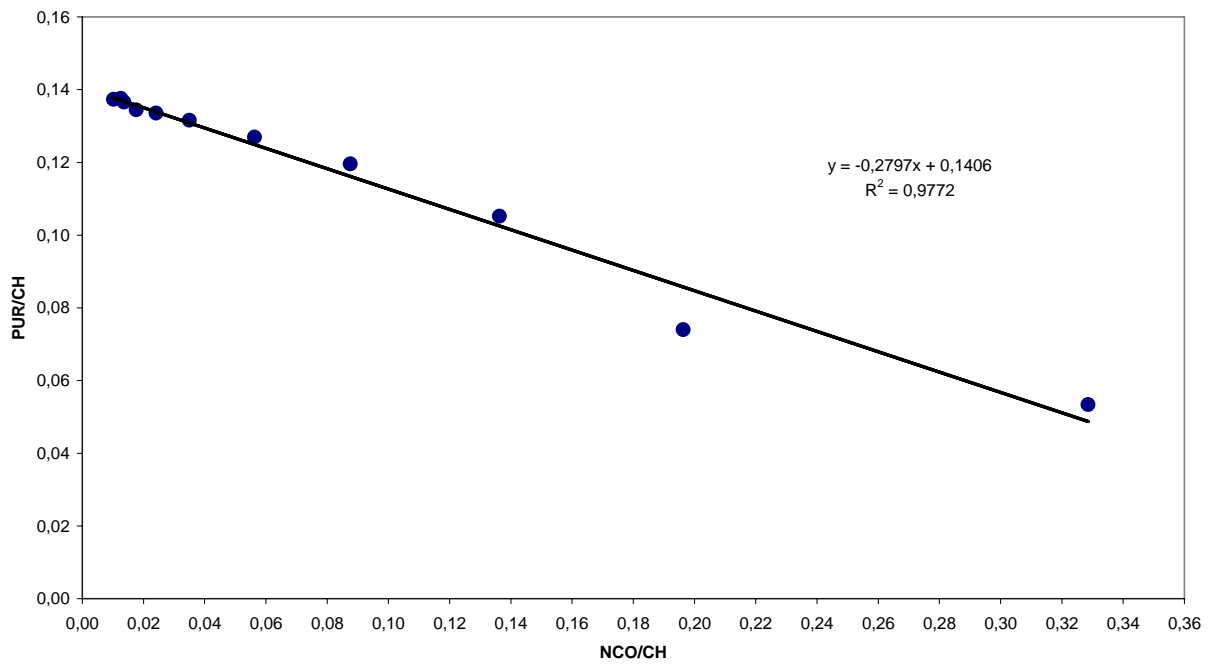
H1. Herderforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere



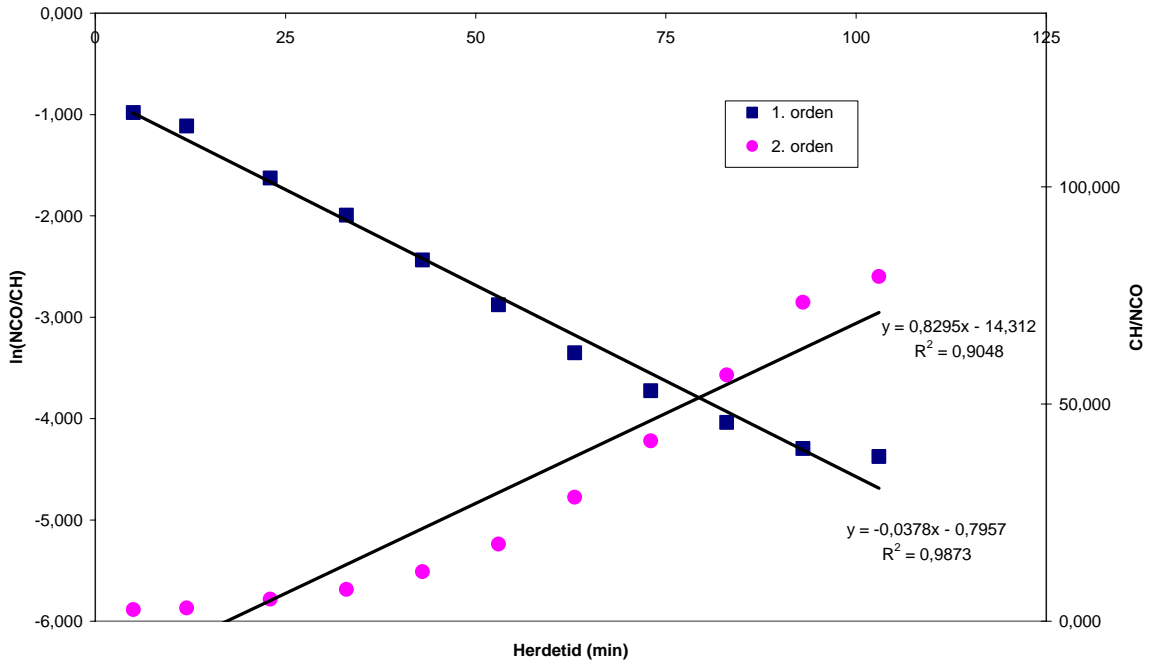
## H1. Basert på arealer og topphøyder



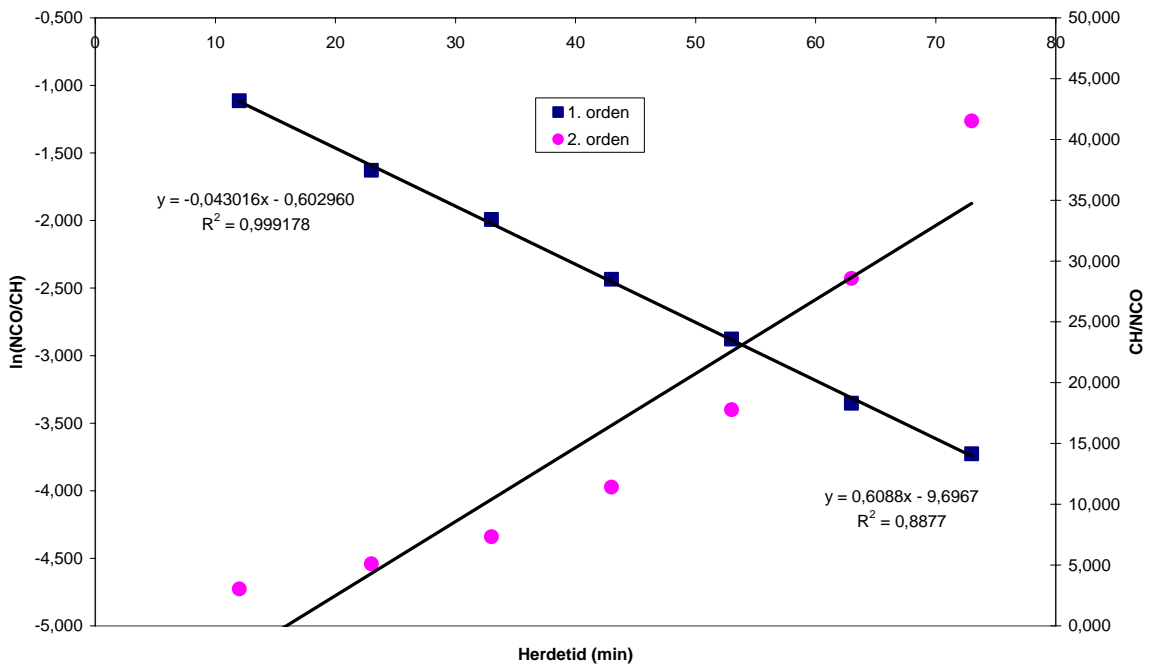
## PUR vs NCO, basert på arealer



H1. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

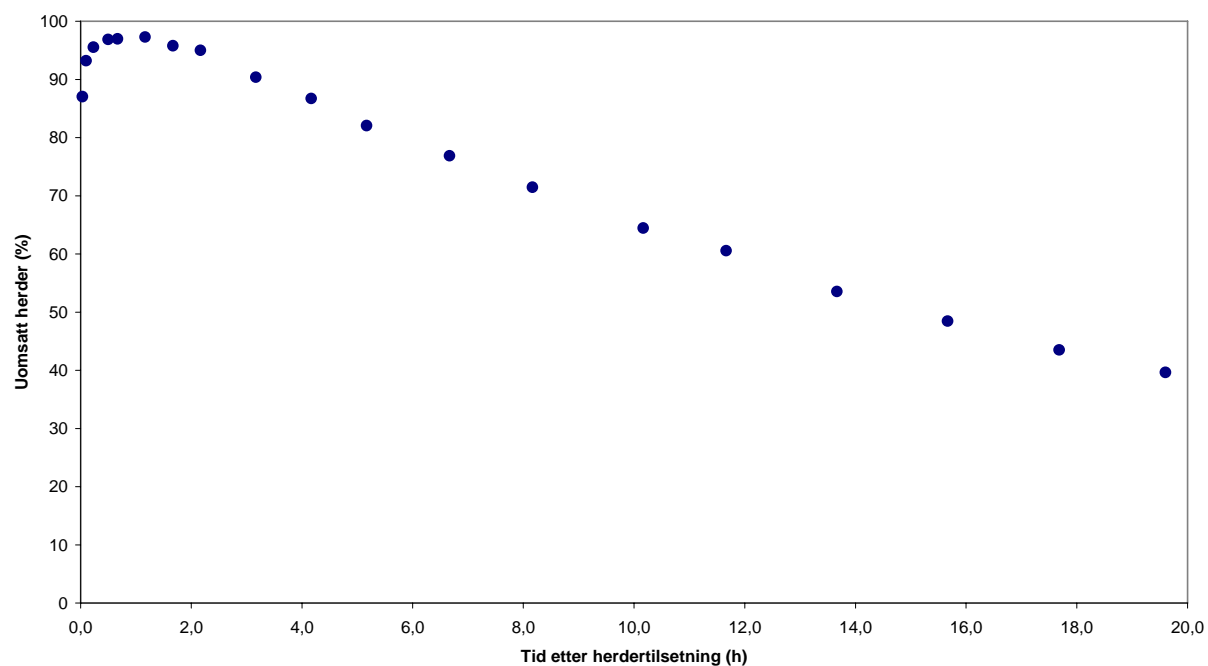


H1. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

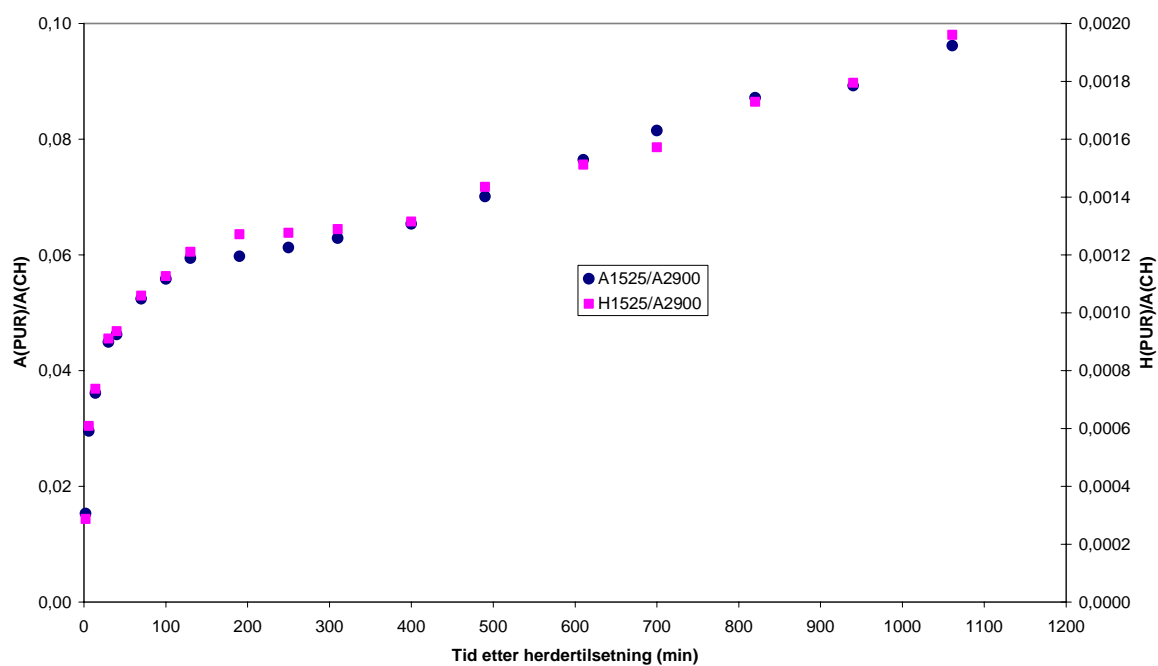


## A.1.2 H2

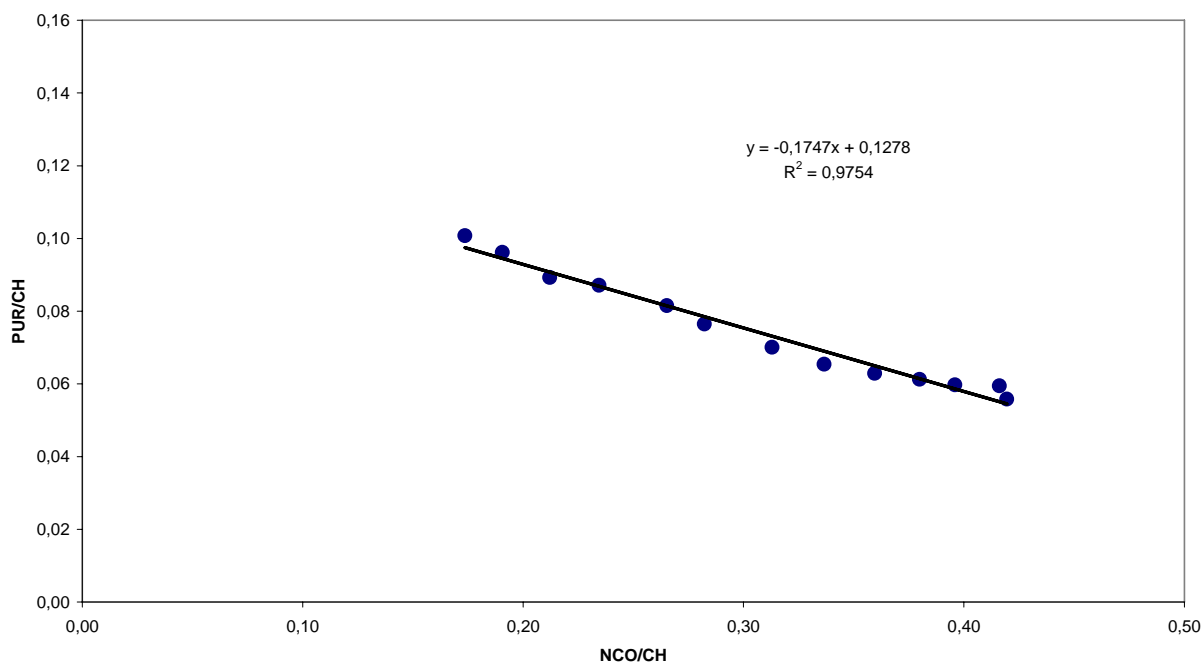
H2. Herderforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere



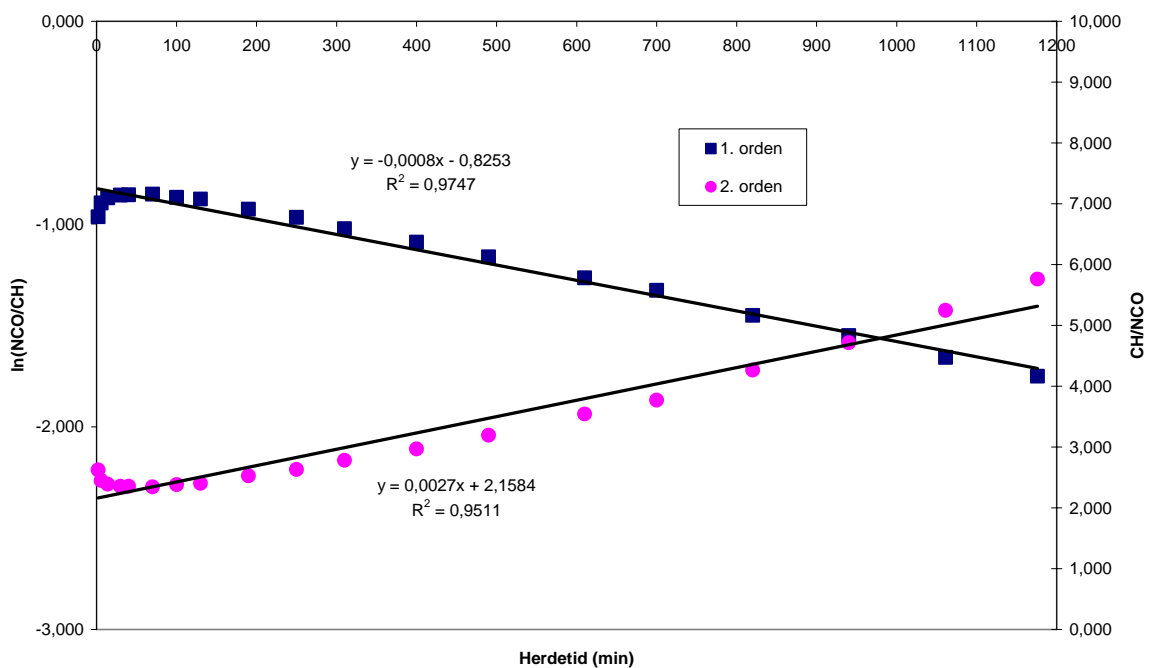
H2. Basert på arealer og topphøyder



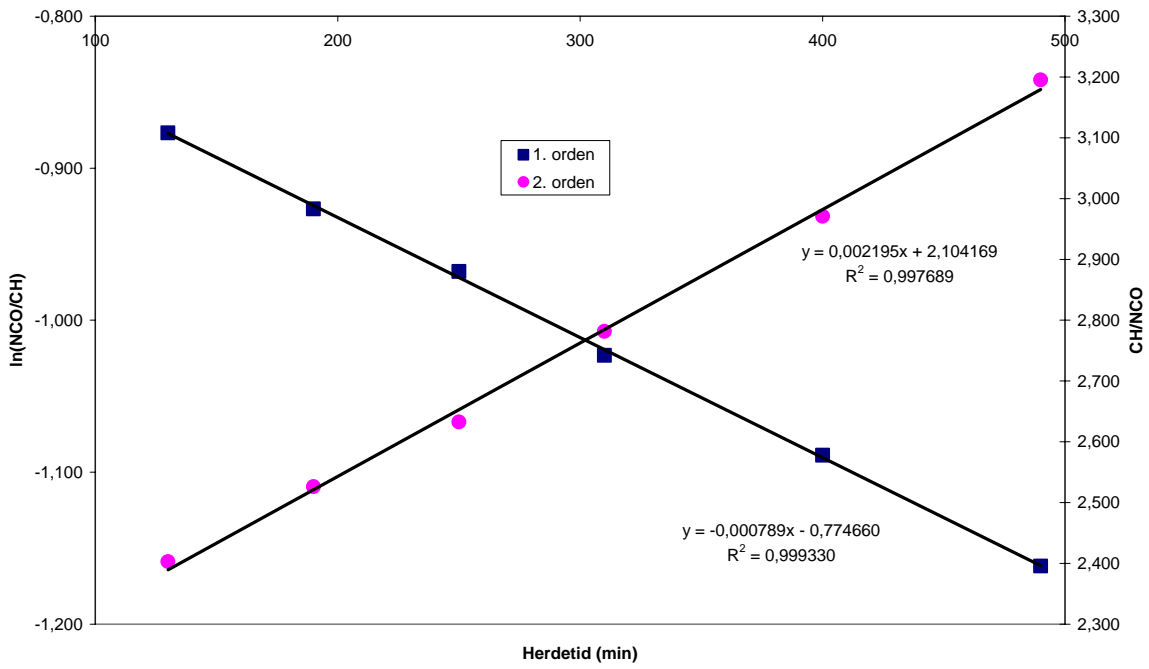
PUR vs NCO, basert på arealer



H2. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

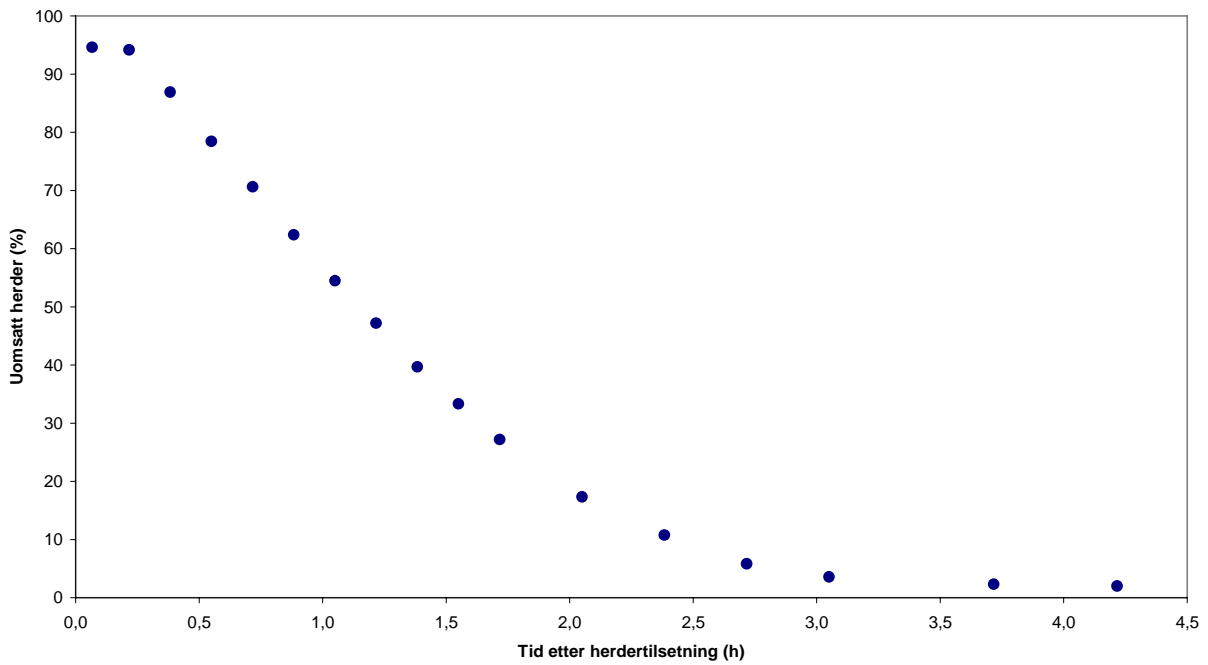


H2. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

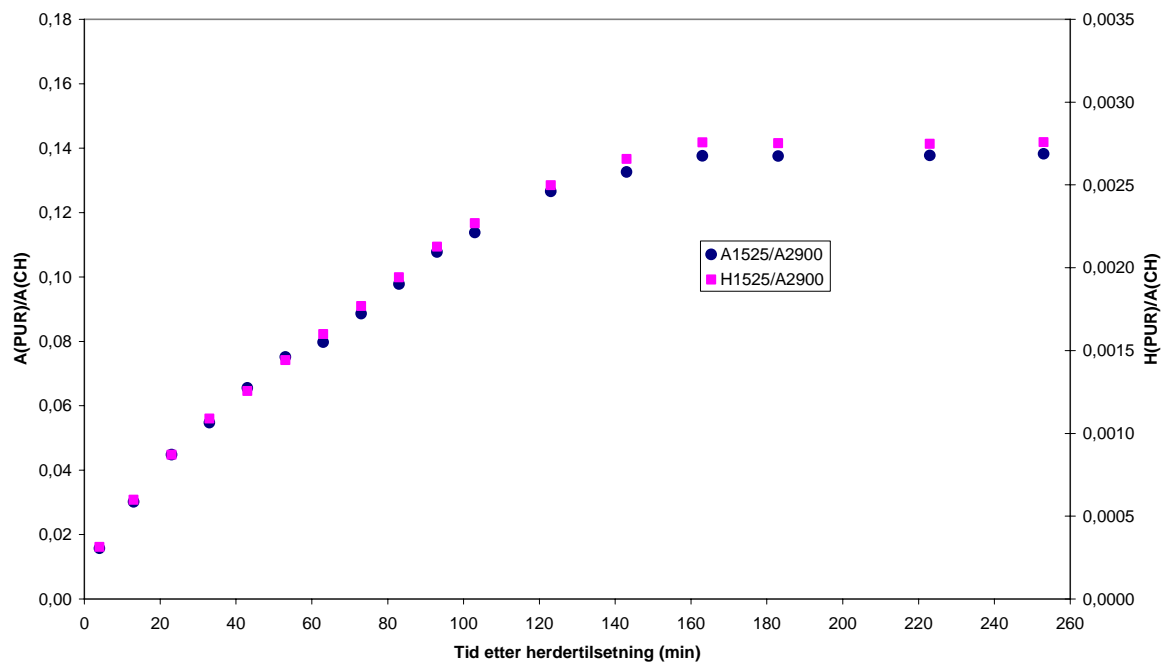


A.1.3 H5

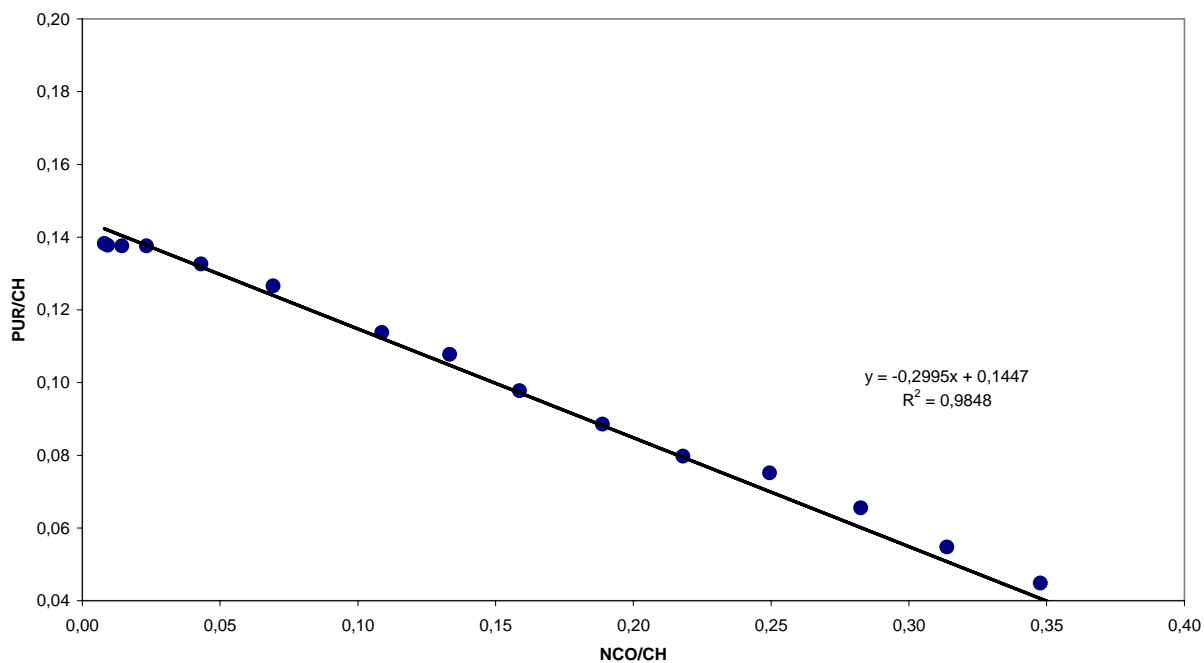
H5. Herderforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere



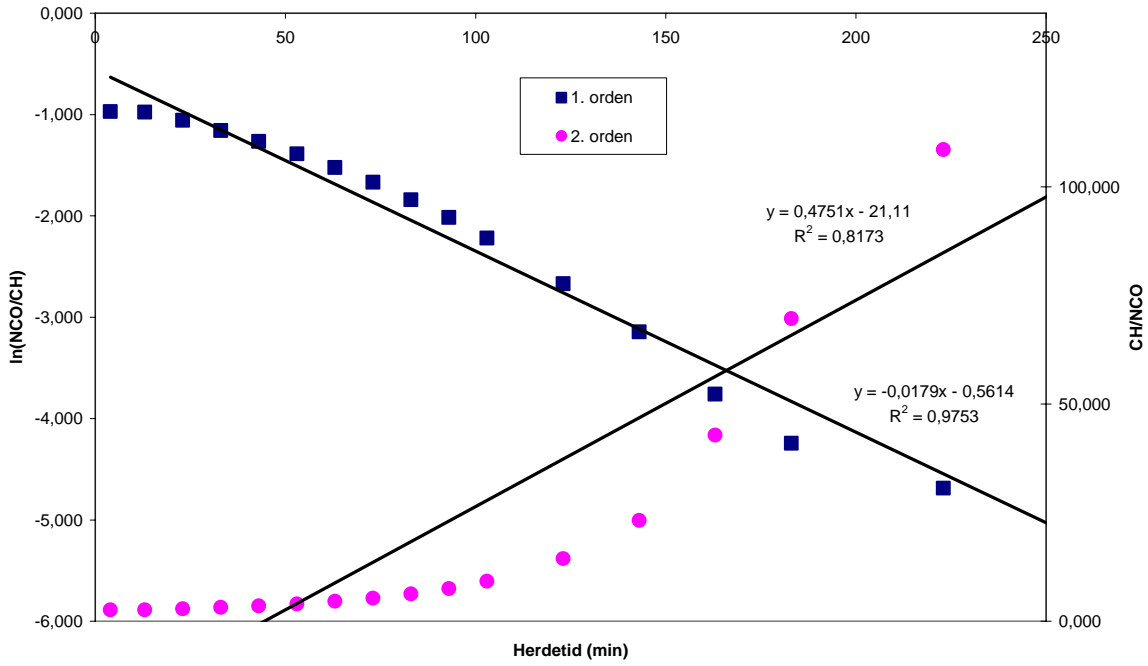
## H5. Basert på arealer og topphøyder



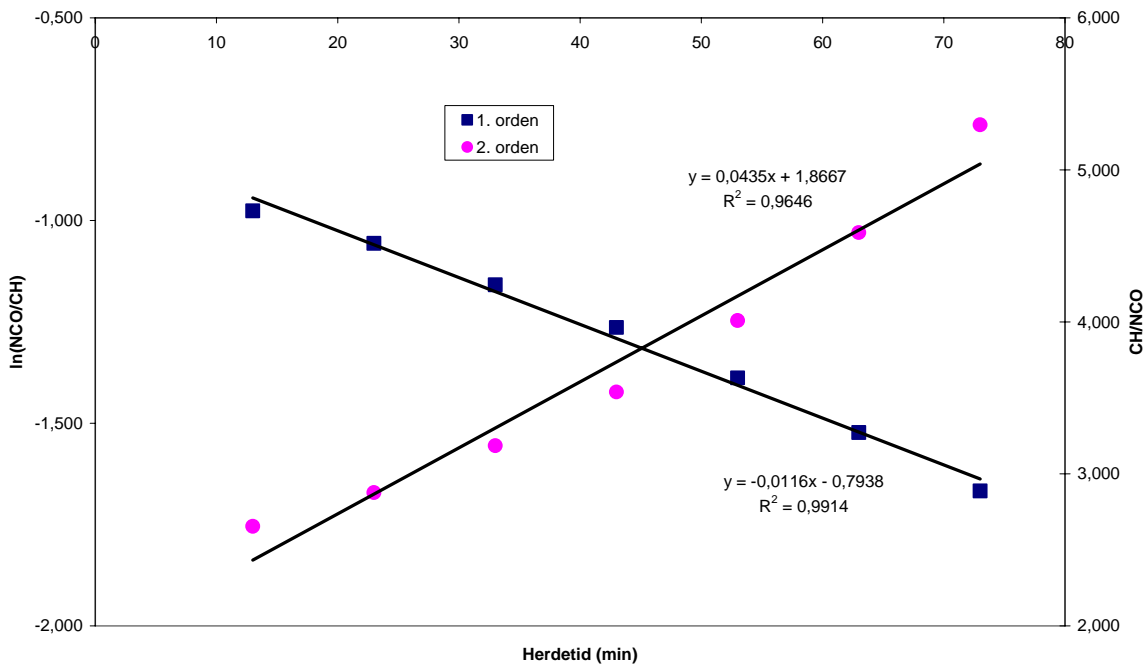
## PUR vs NCO, basert på arealer



H5. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon



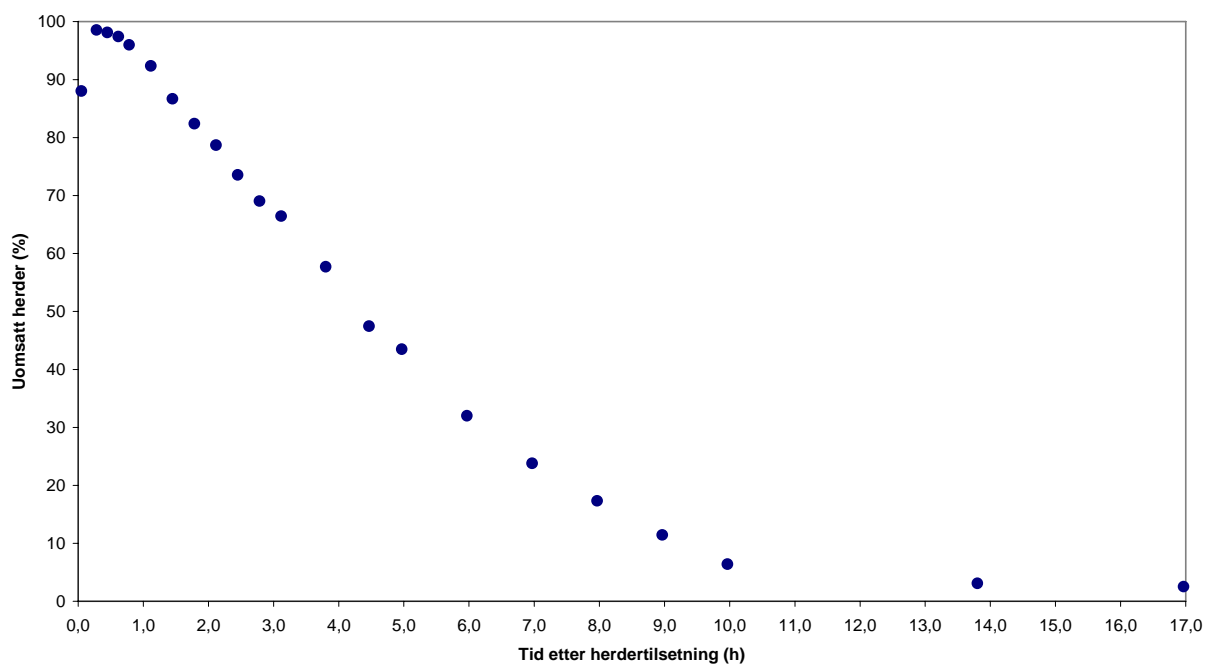
H5. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon



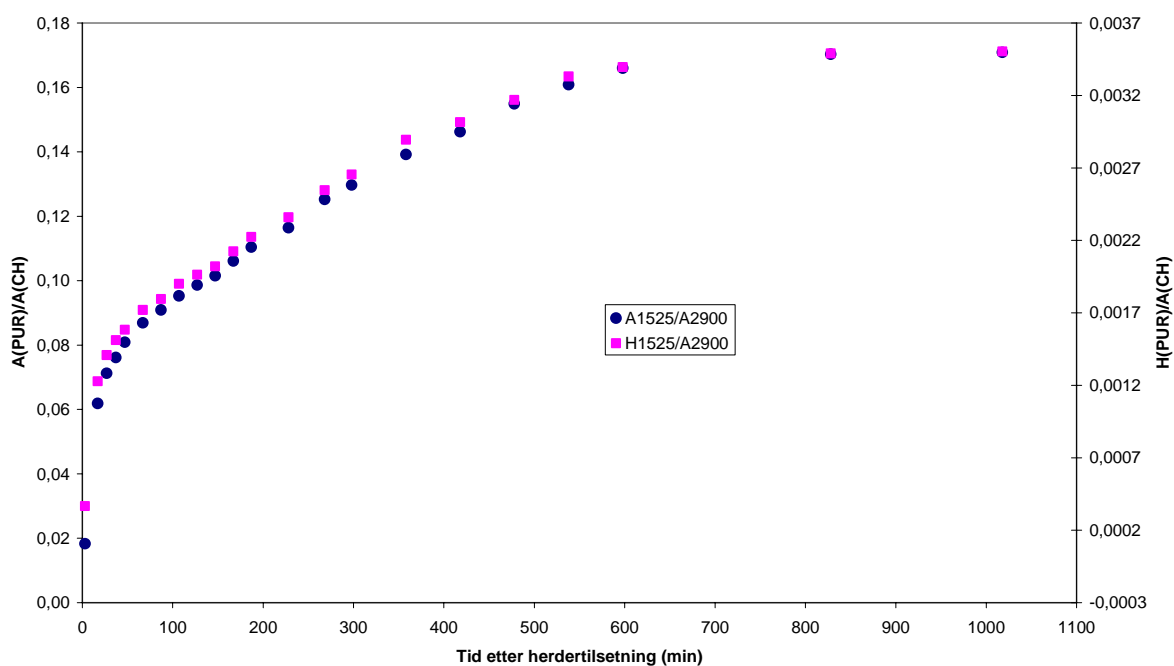


## A.1.4 H7

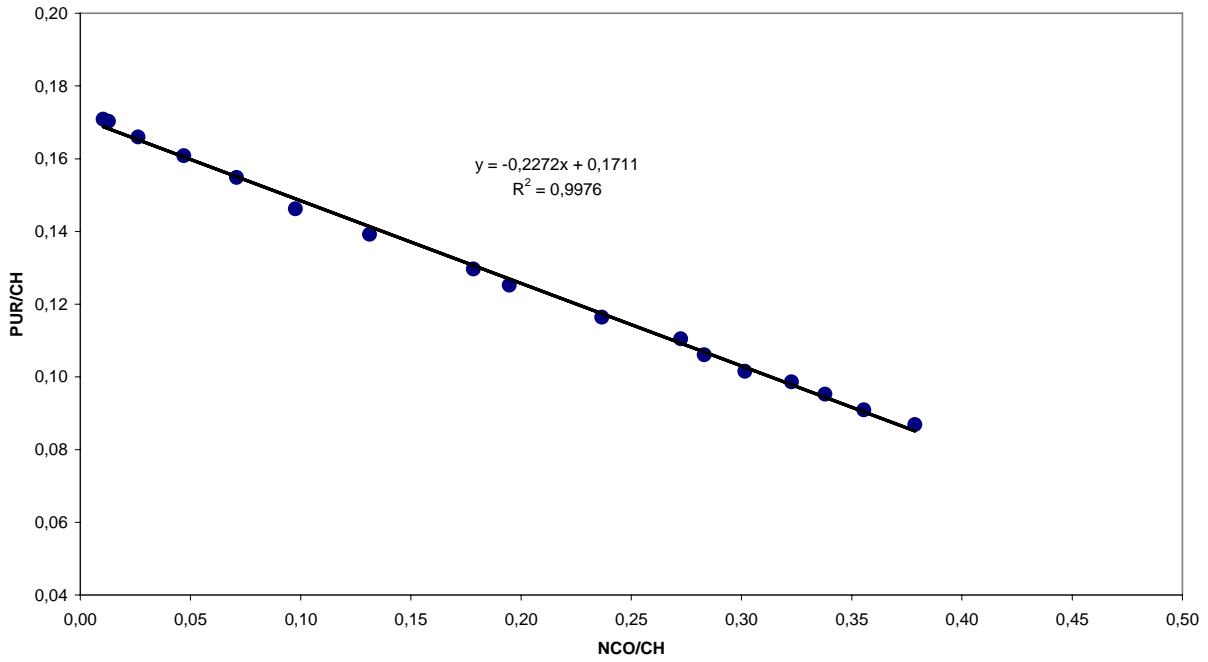
H7. Herderforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere



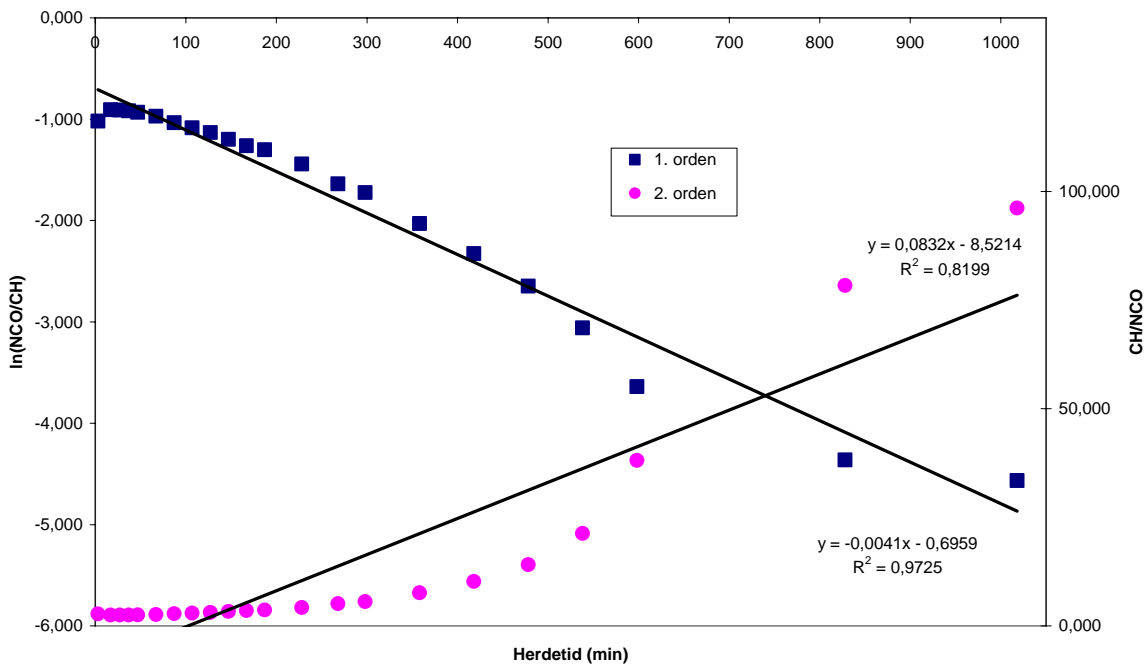
H7. Basert på arealer og topphøyder

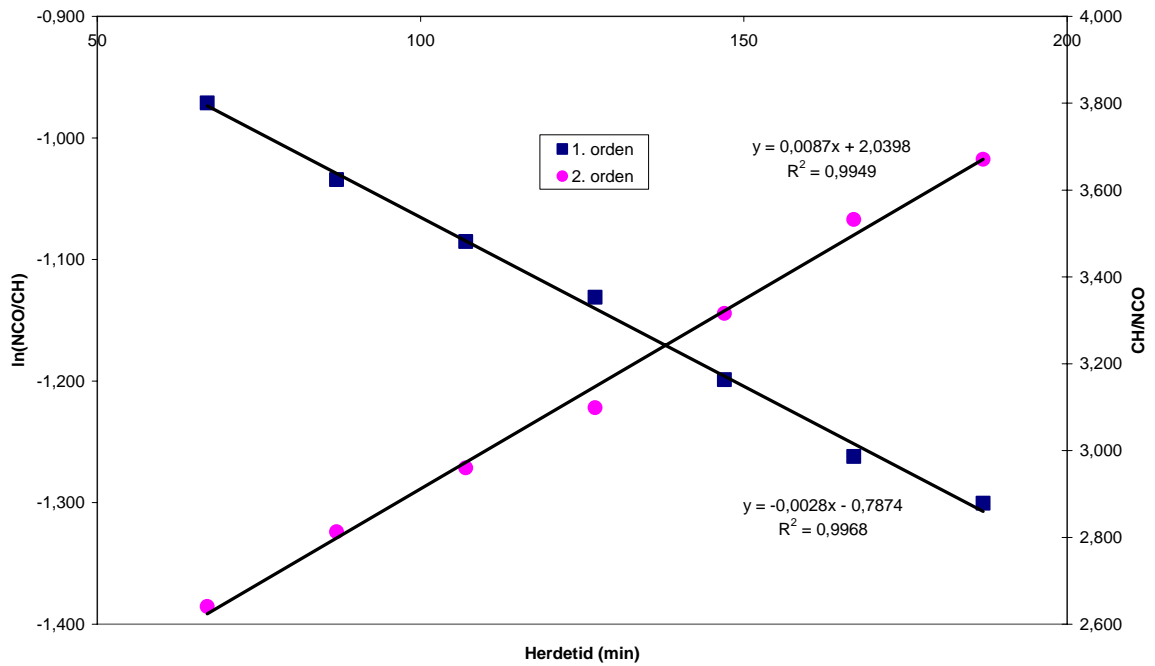


PUR vs NCO, basert på arealer



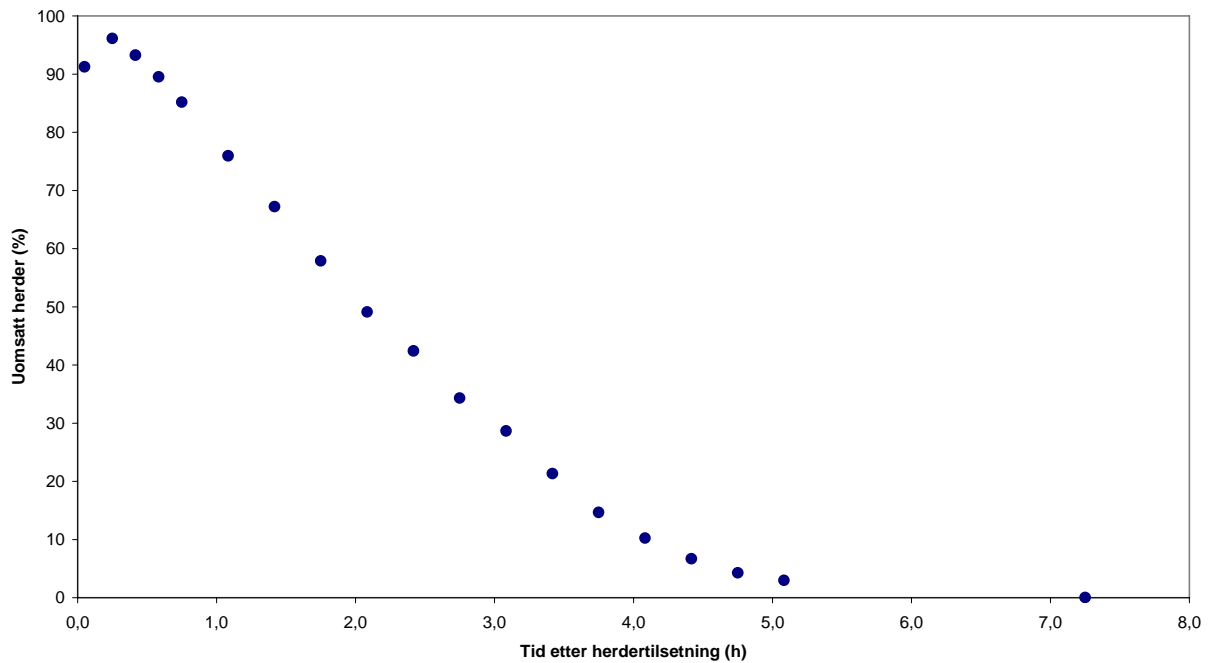
H7. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon



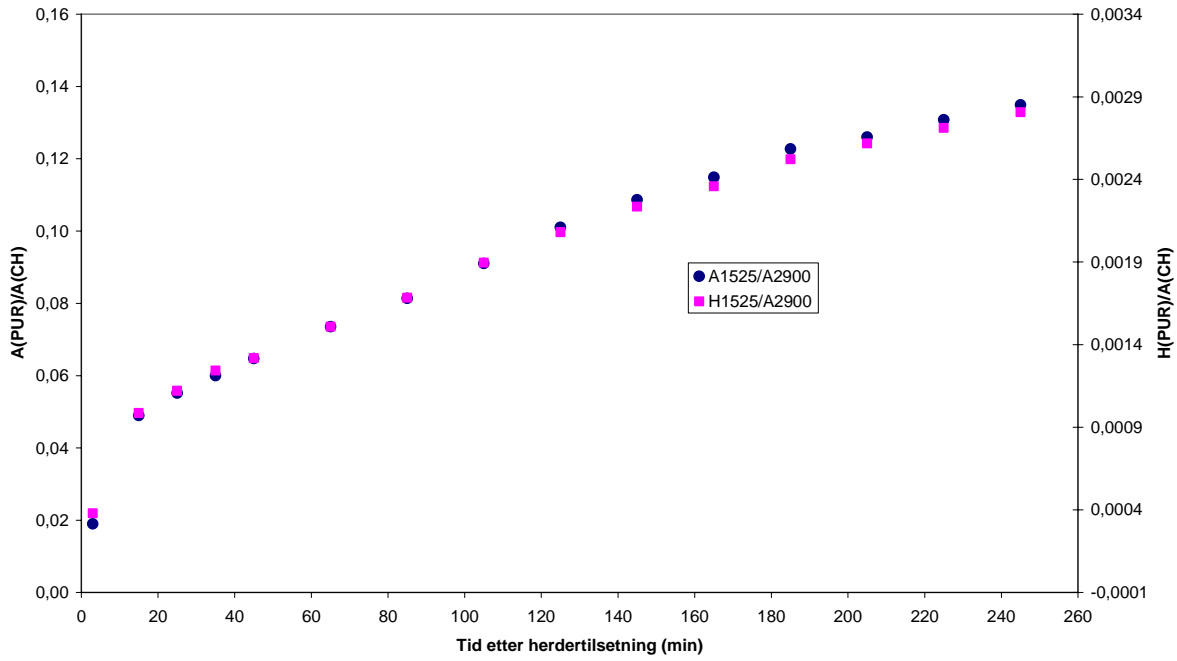
H7. Kinetikk basert på arealer etter CO<sub>2</sub>-subtraksjon

## A.1.5 H8

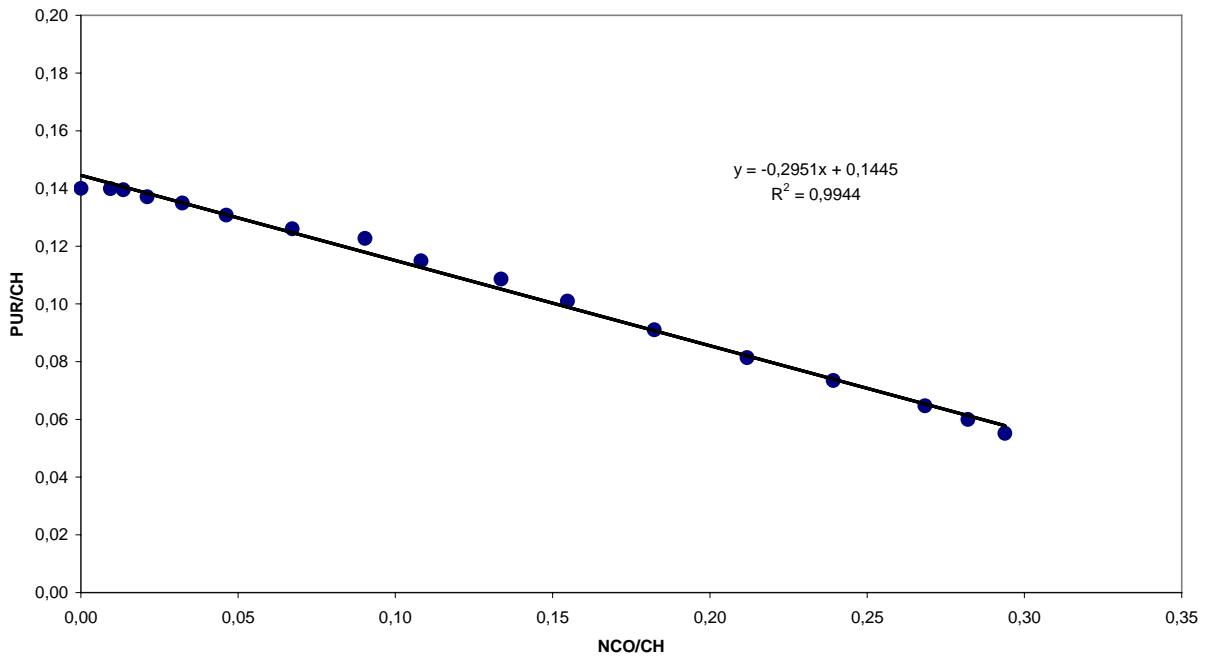
## H8. Herdeforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere



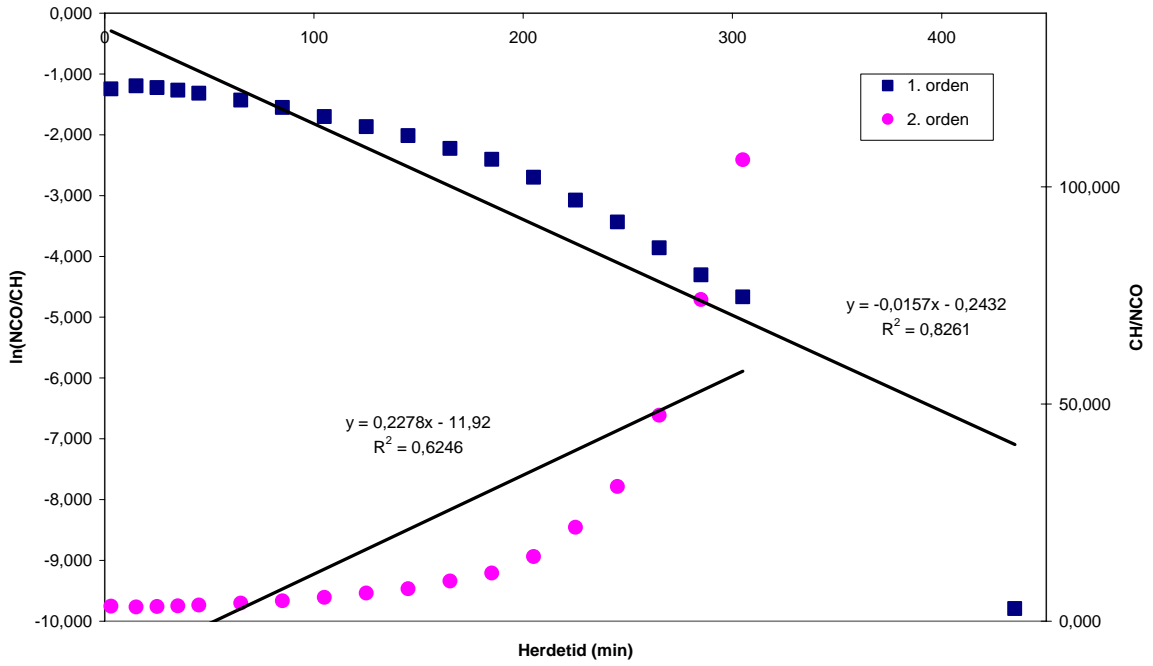
## H8. Basert på arealer og topphøyder



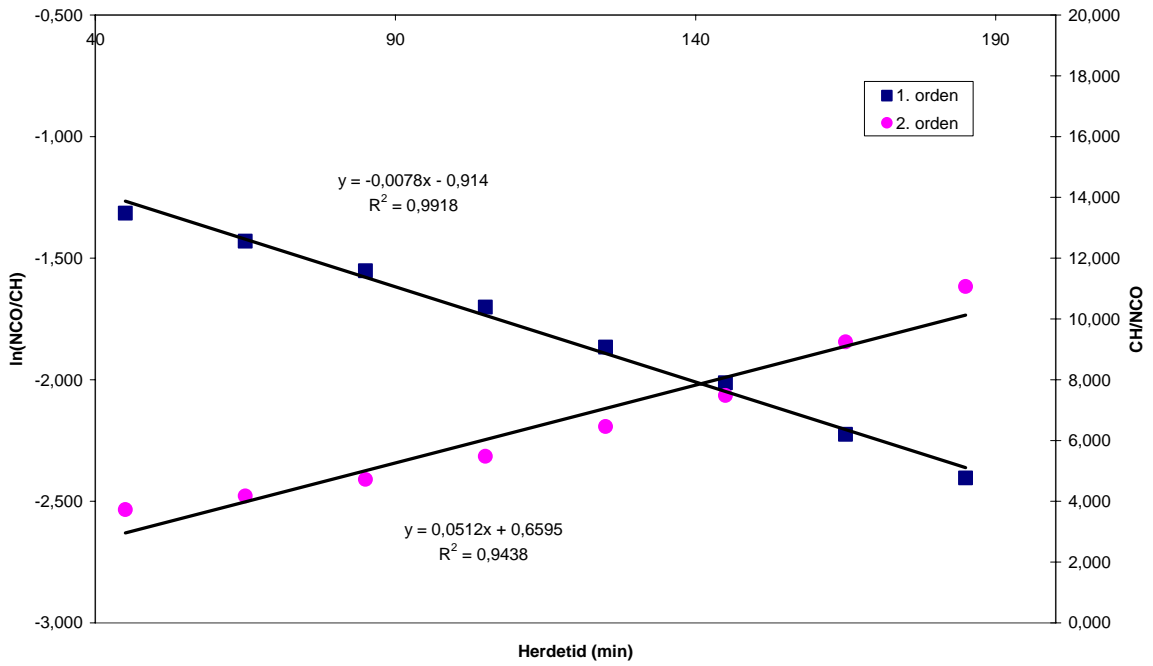
## PUR vs NCO, basert på arealer



H8. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

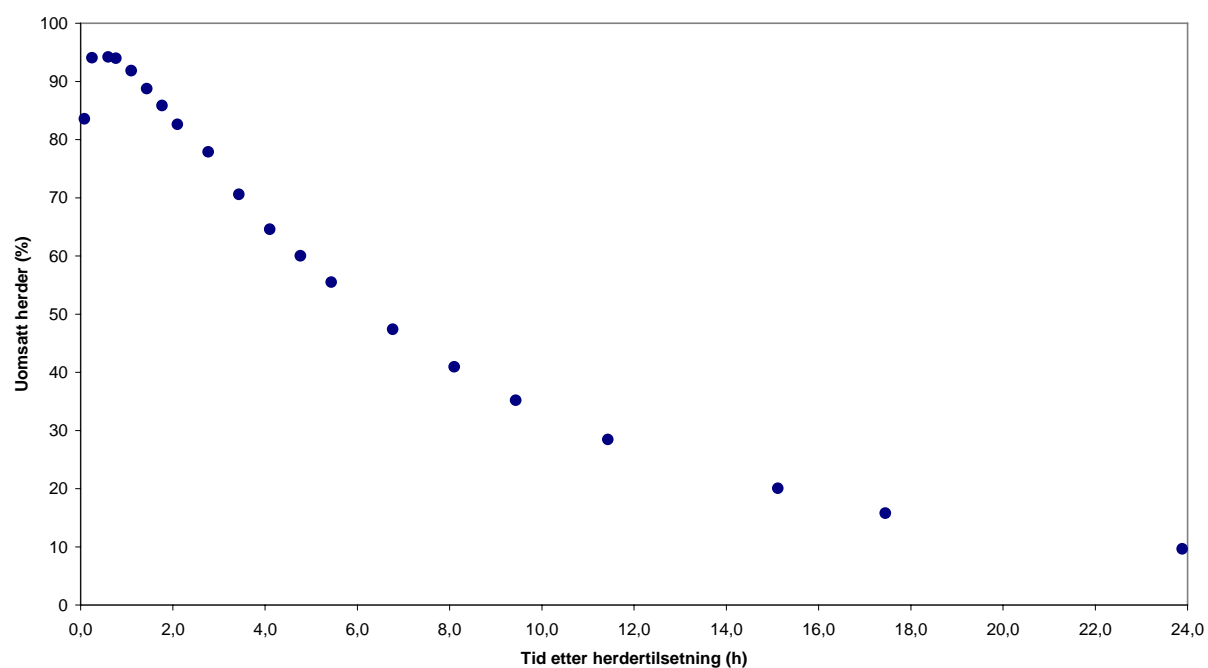


H8. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

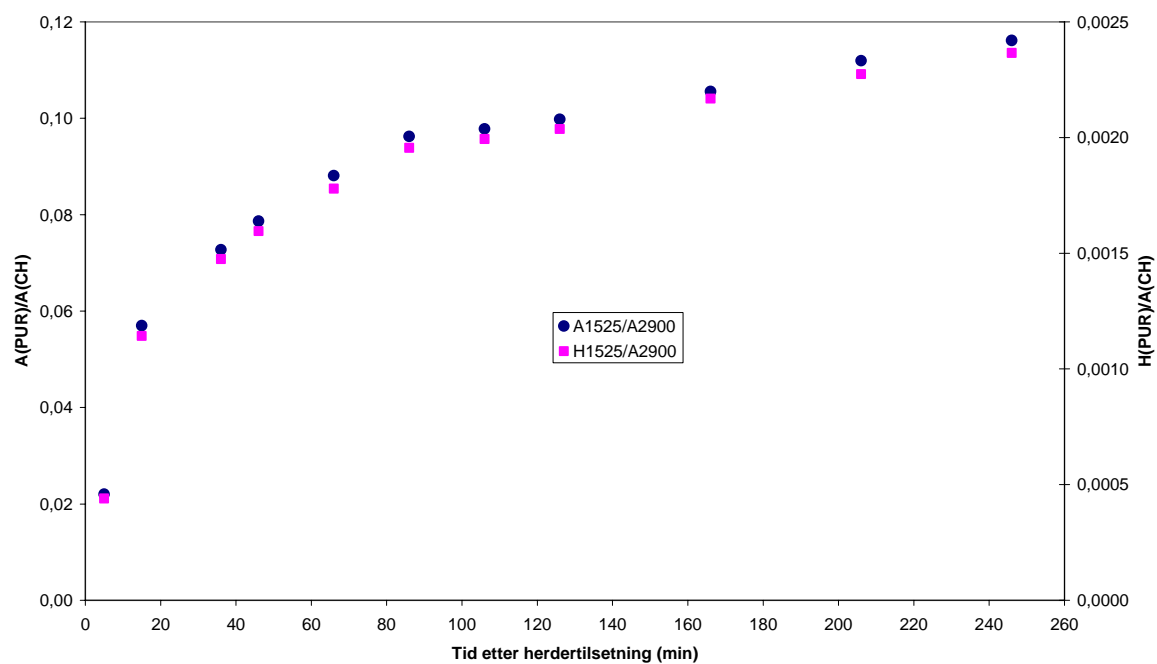


## A.1.6 H11

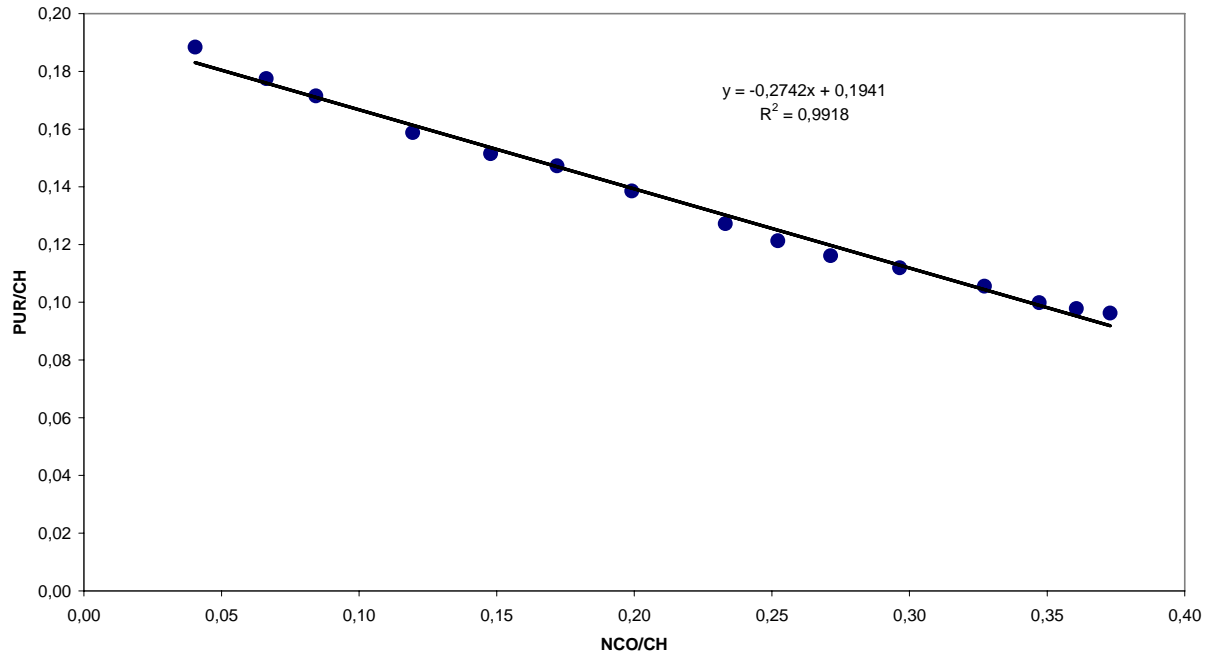
H11. Herderforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere



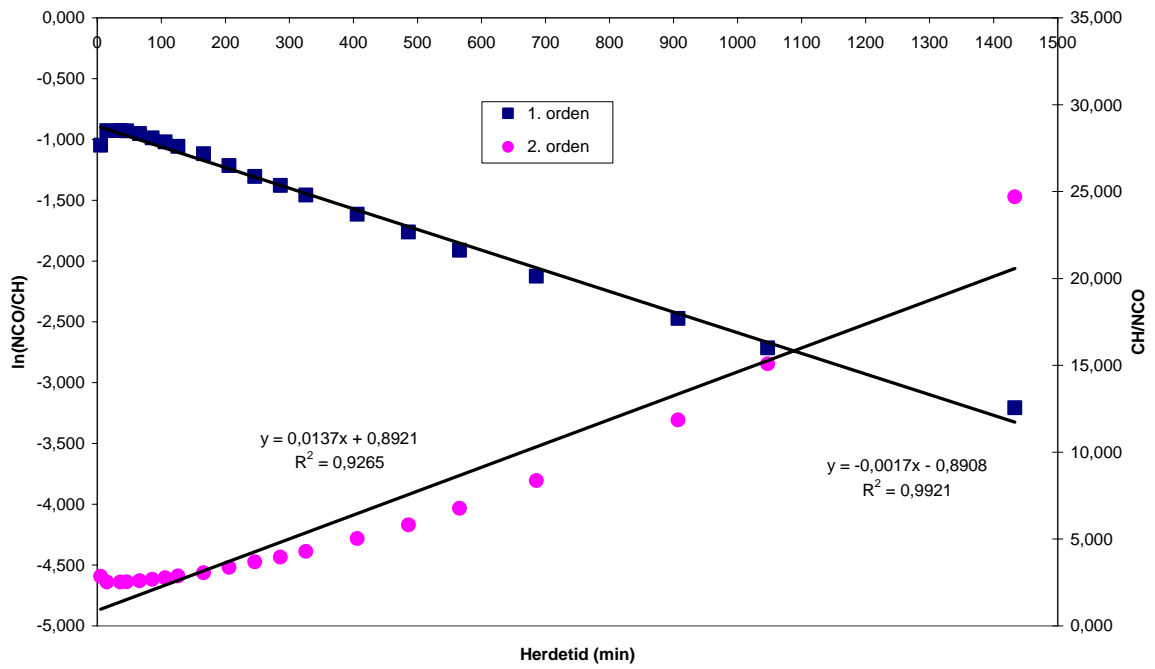
H11. Basert på arealer og topphøyder

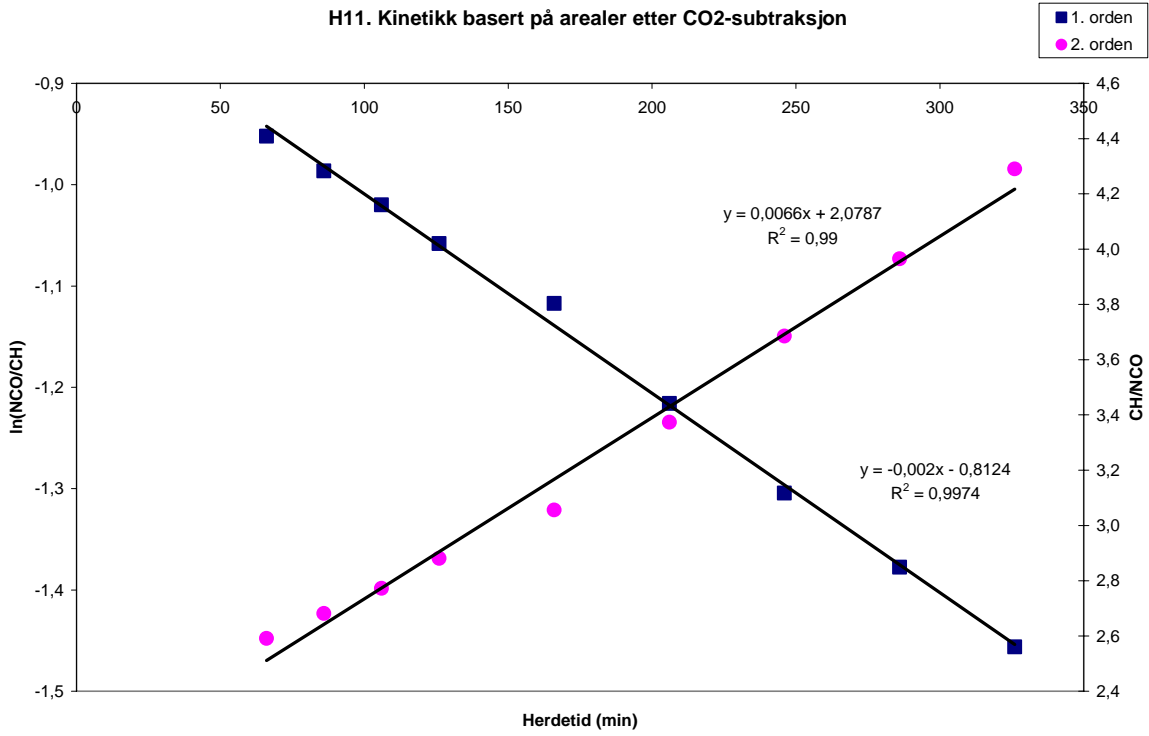


PUR vs NCO, basert på arealer

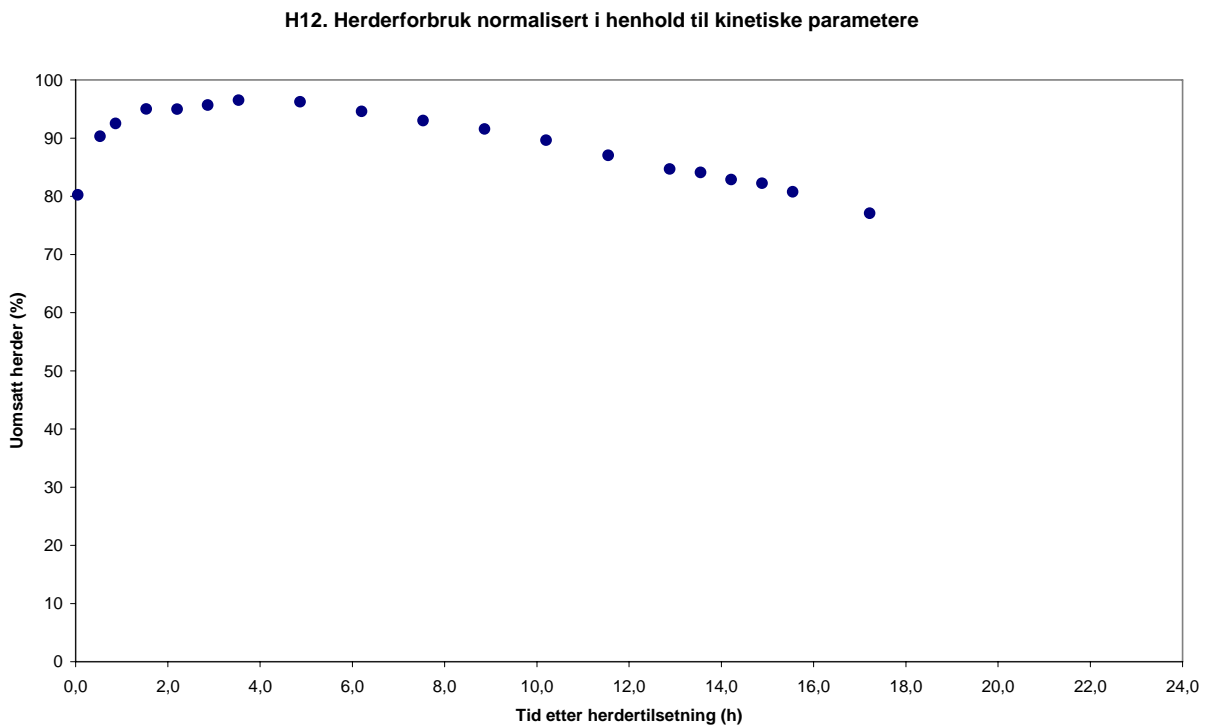


H11. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon



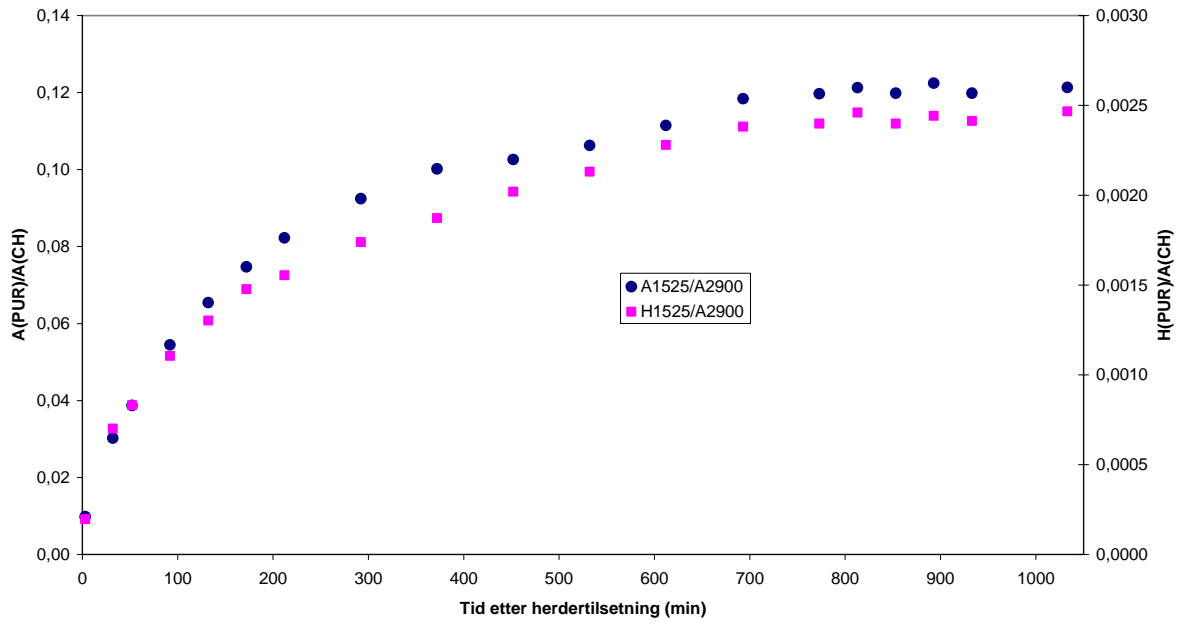


A.1.7 H12

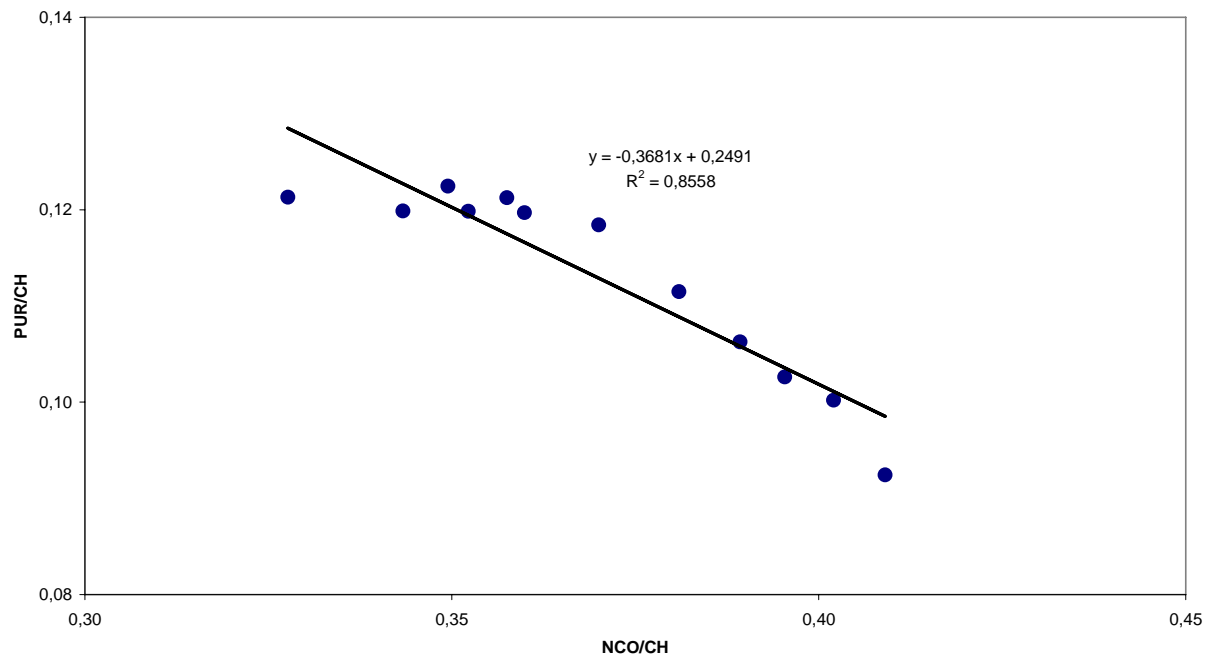




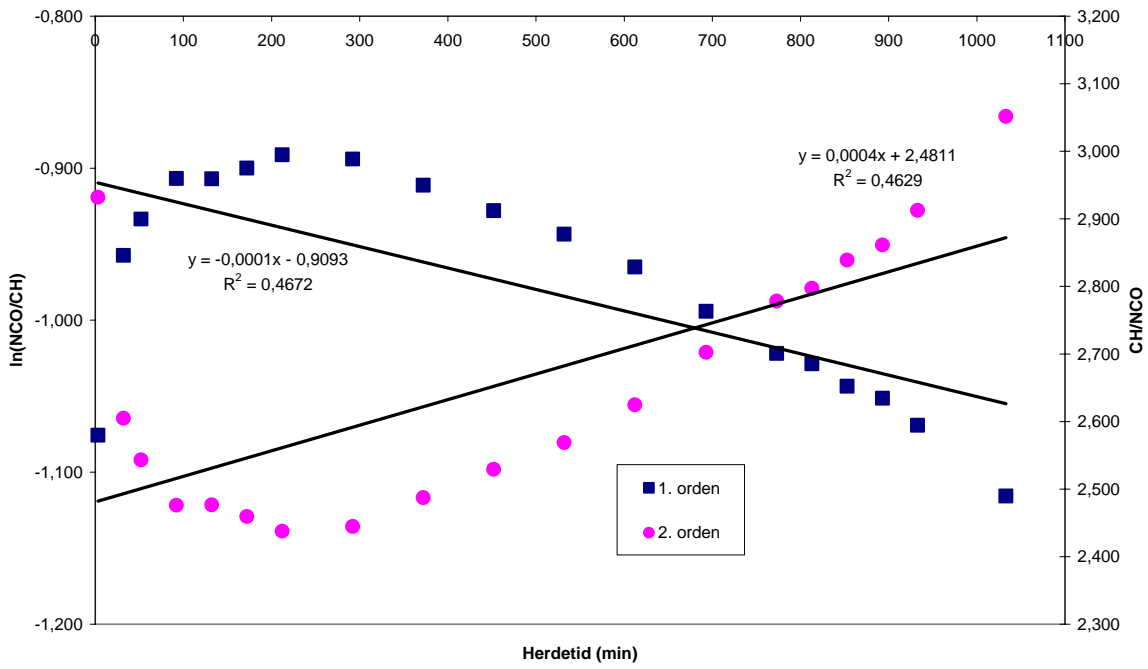
## H12. Basert på arealer og topphøyder



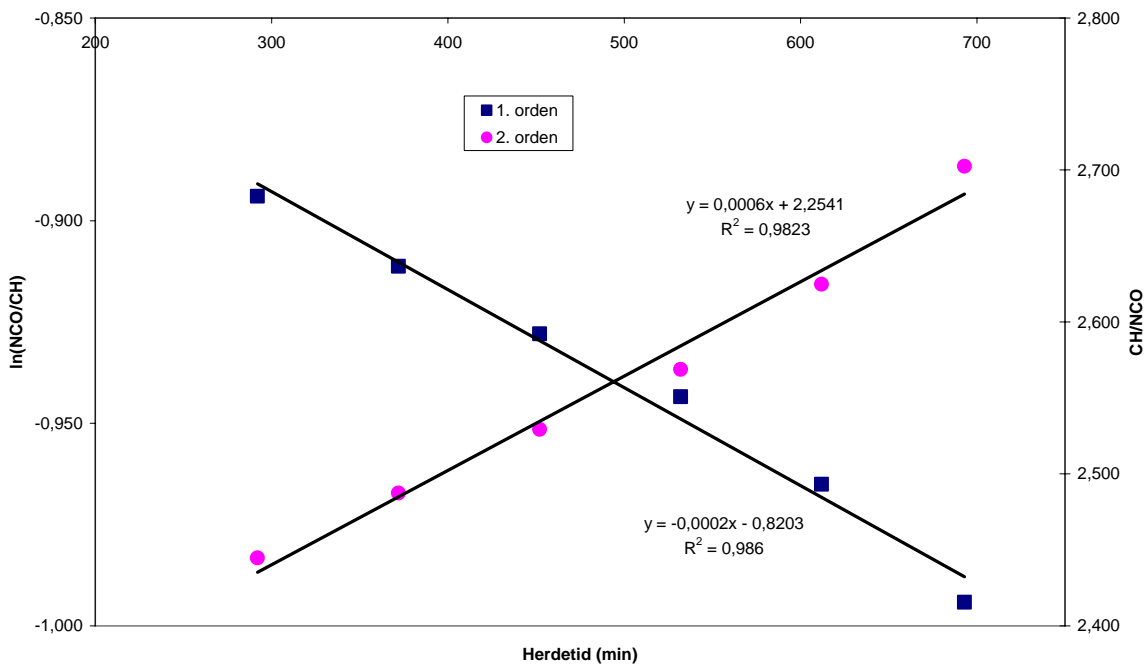
## PUR vs NCO, basert på arealer



H12. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

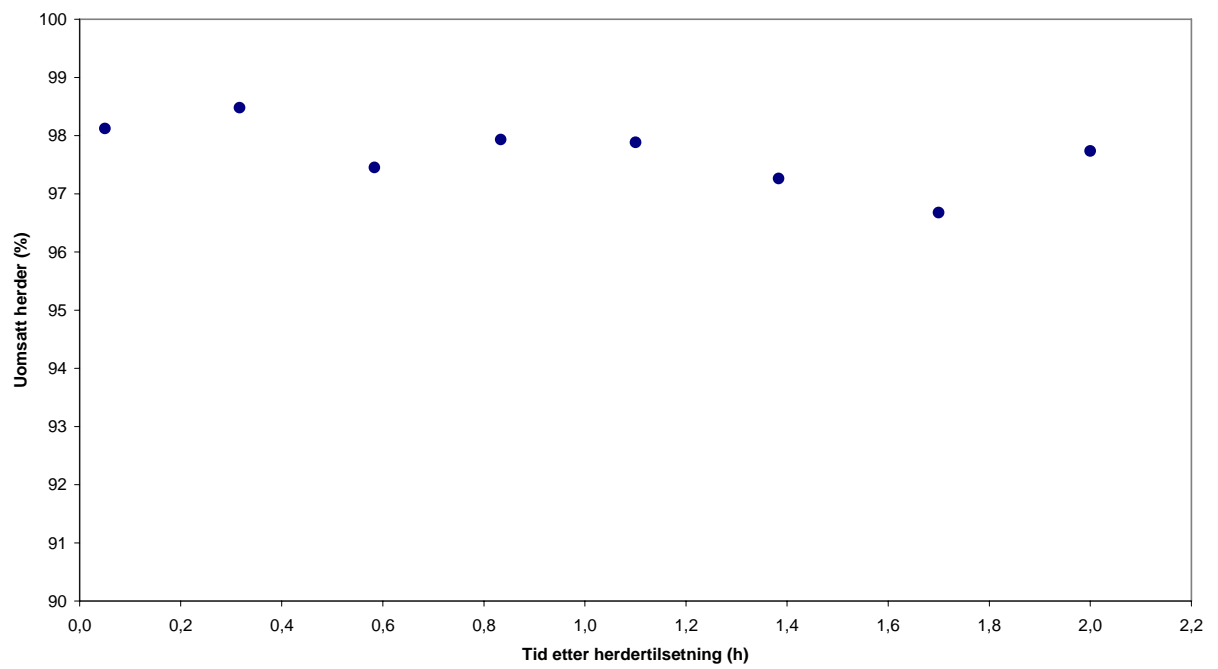


H12. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

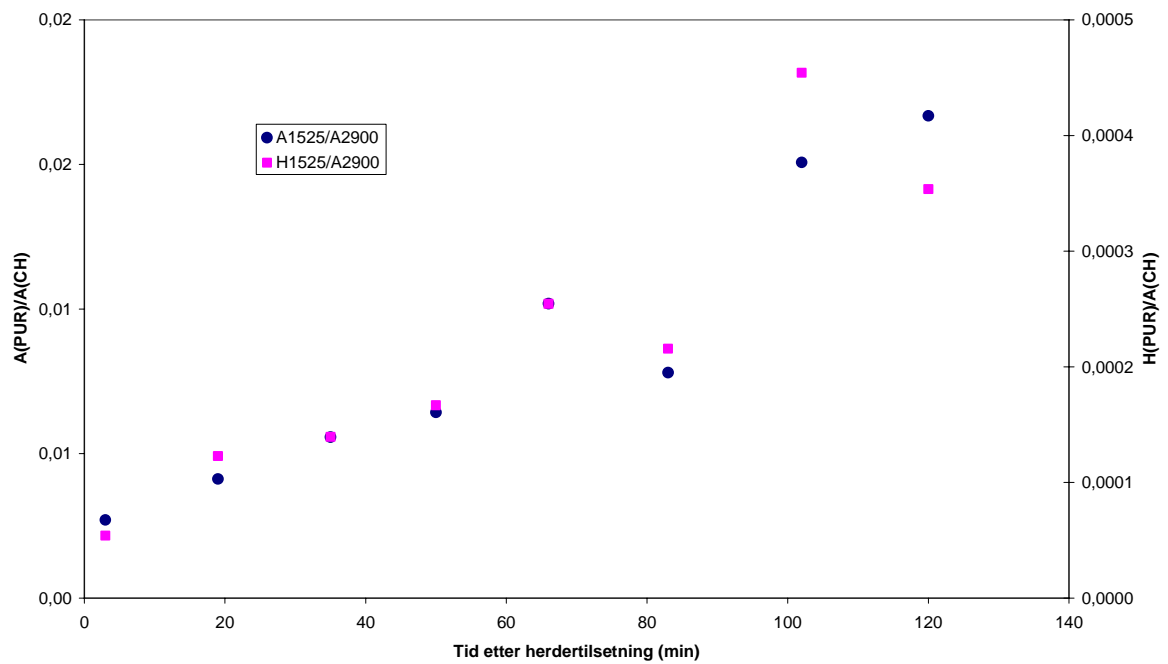


## A.1.8 H13

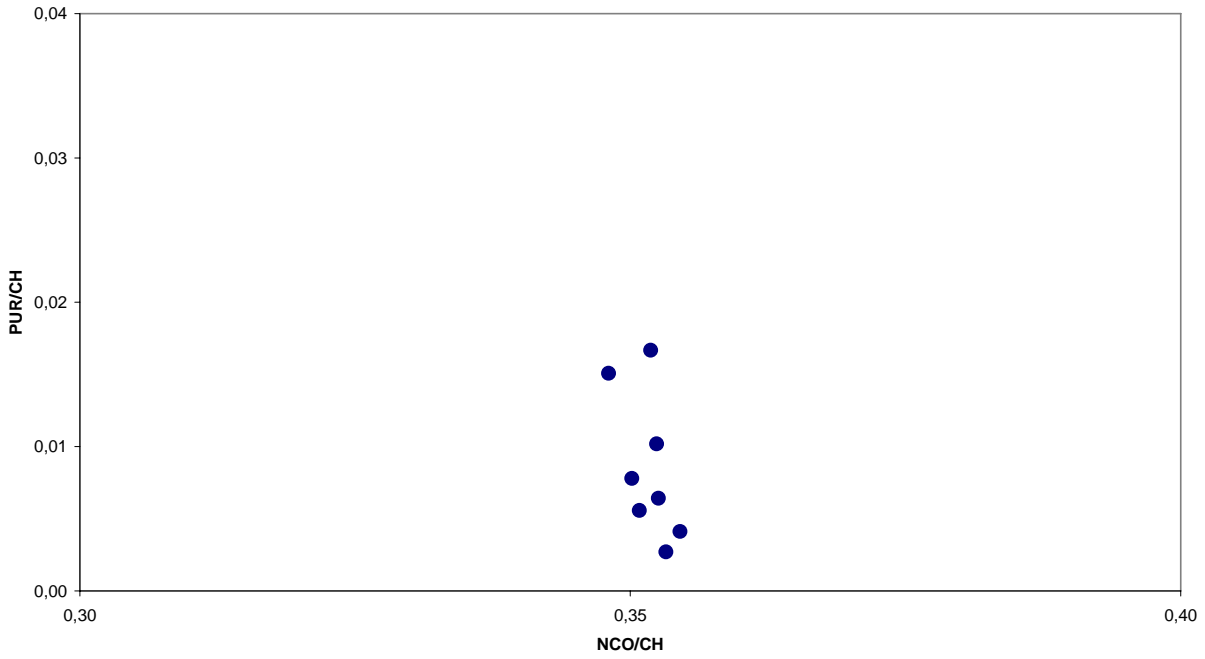
H13. Herderforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere



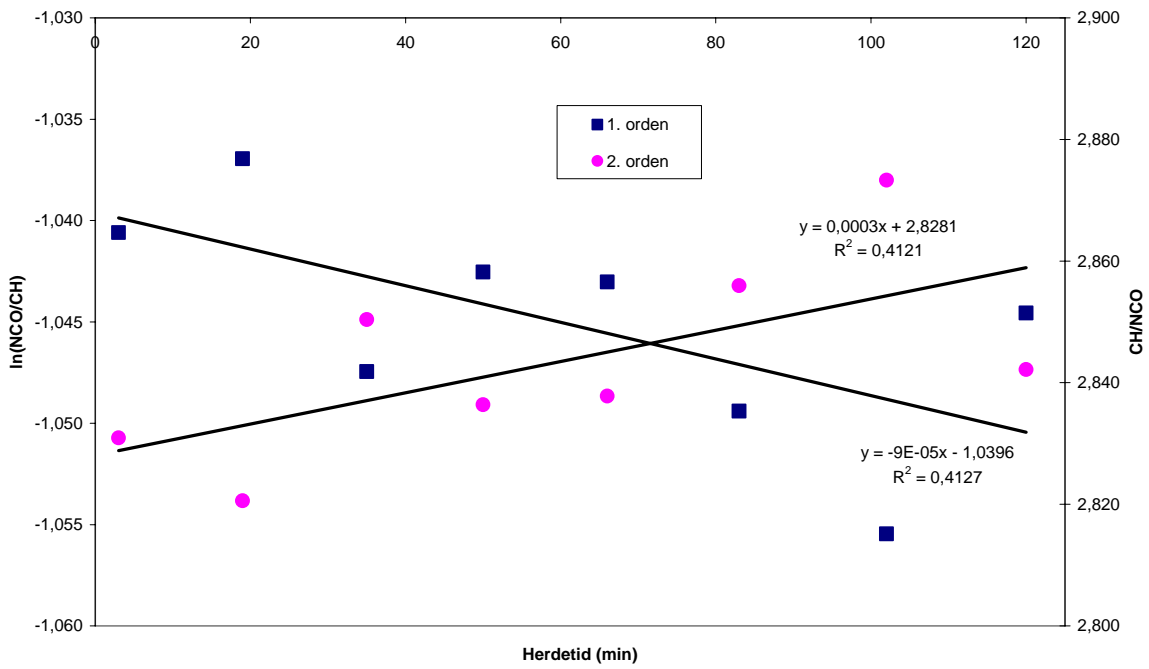
H13. Basert på arealer og topphøyder



PUR vs NCO, basert på arealer

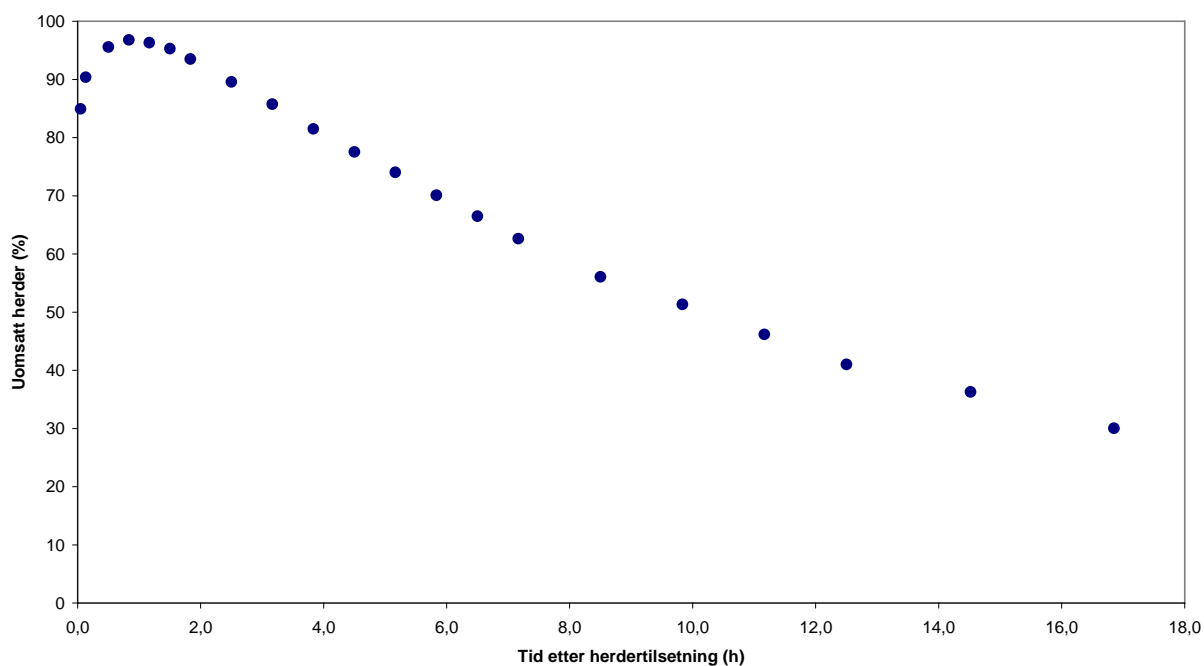


H13. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

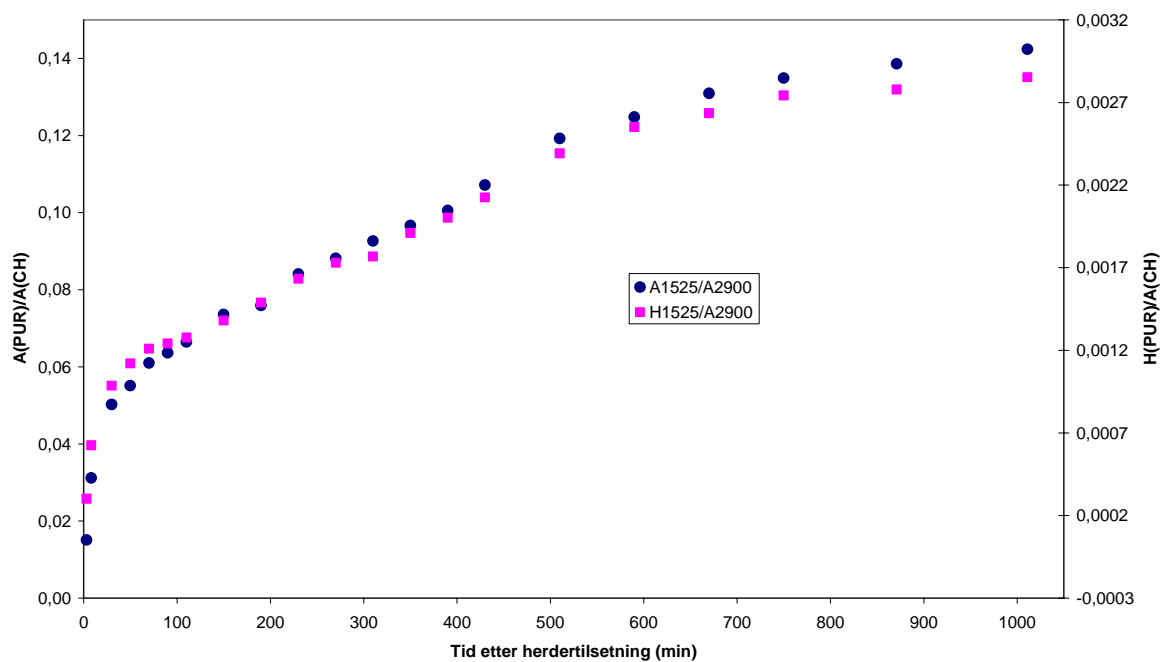


## A.1.9 H18

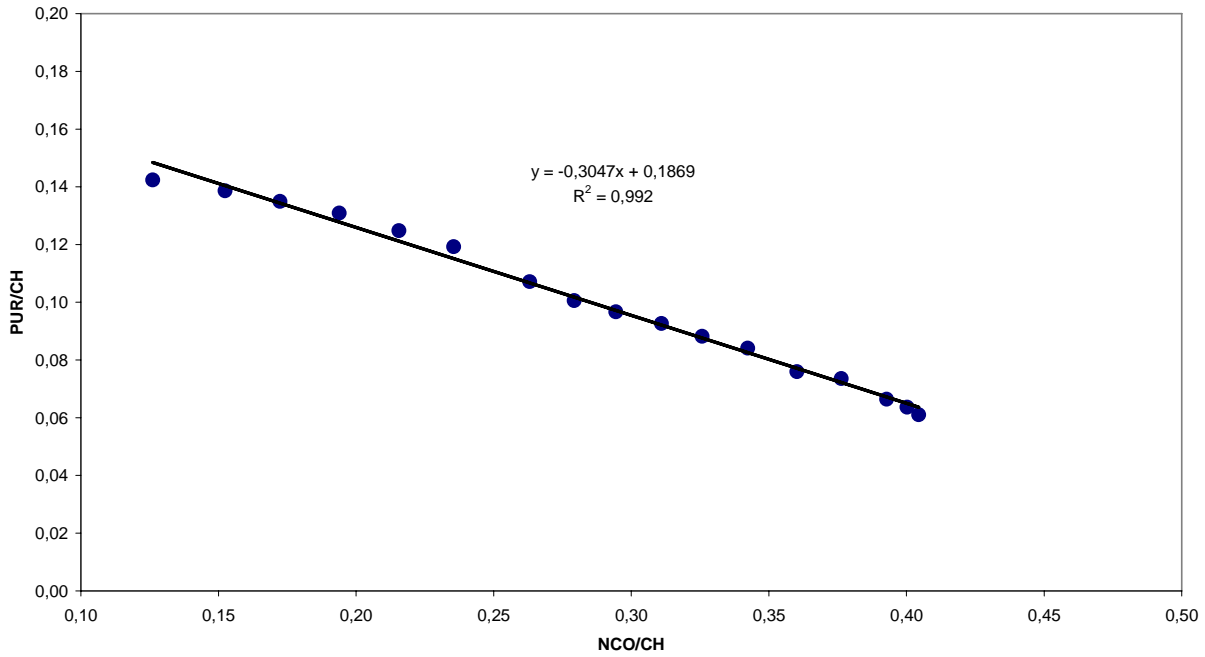
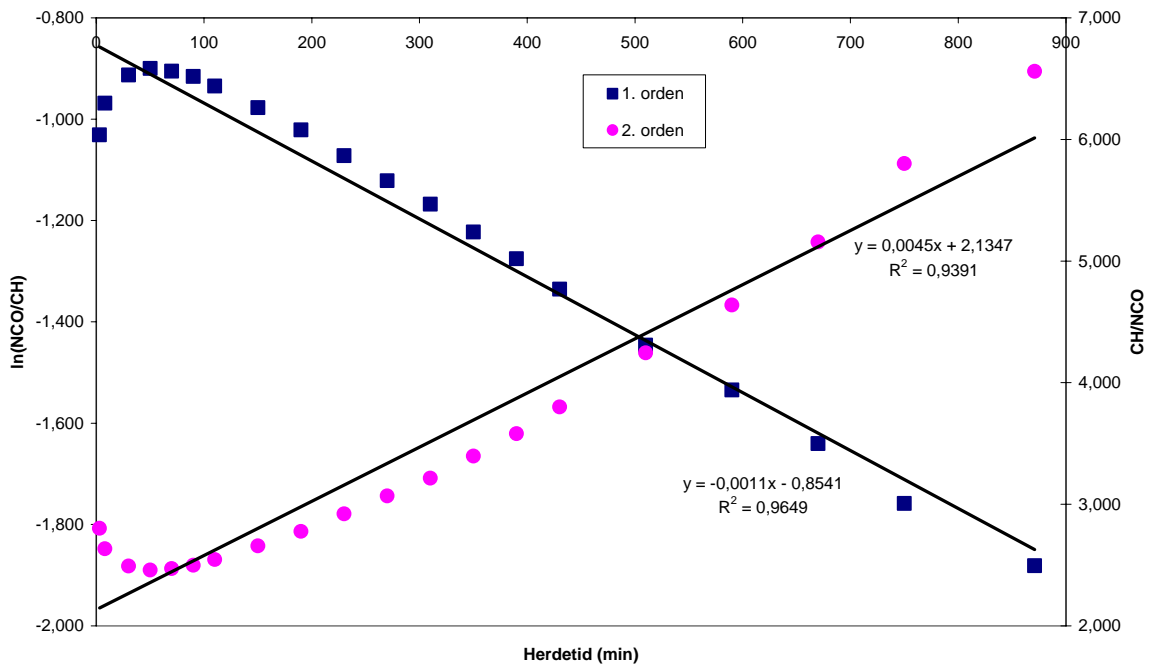
H18. Herderforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere

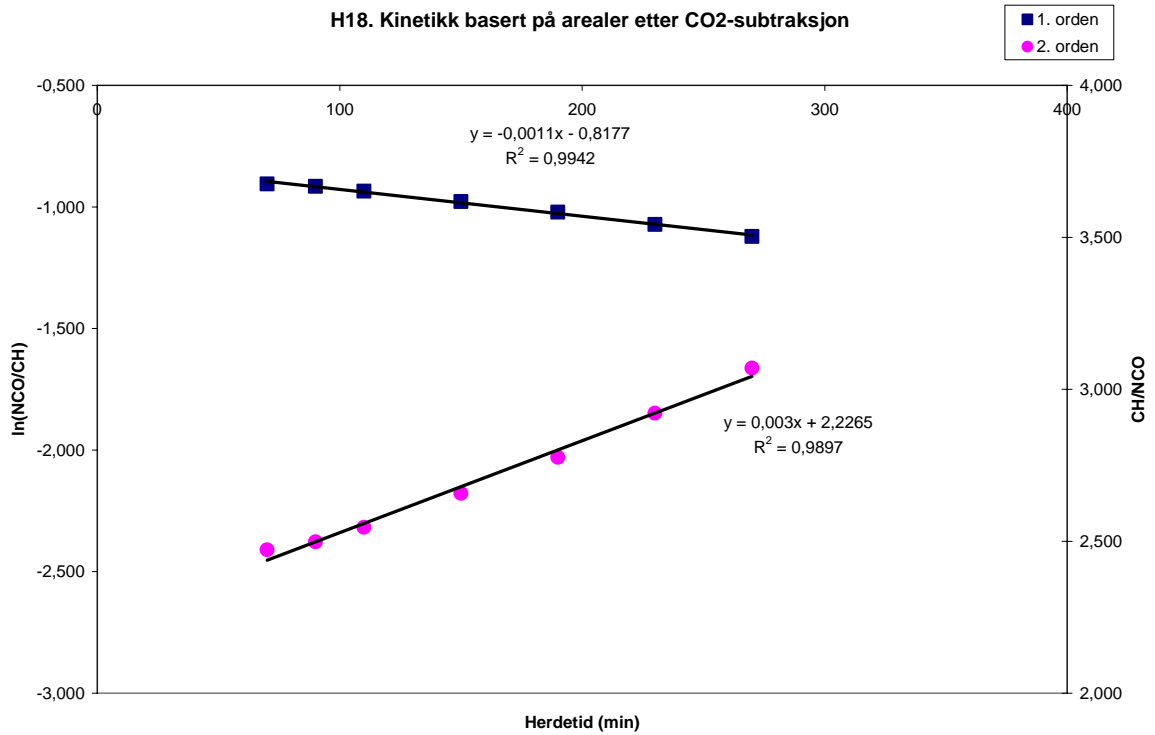


H18. Basert på arealer og topphøyder



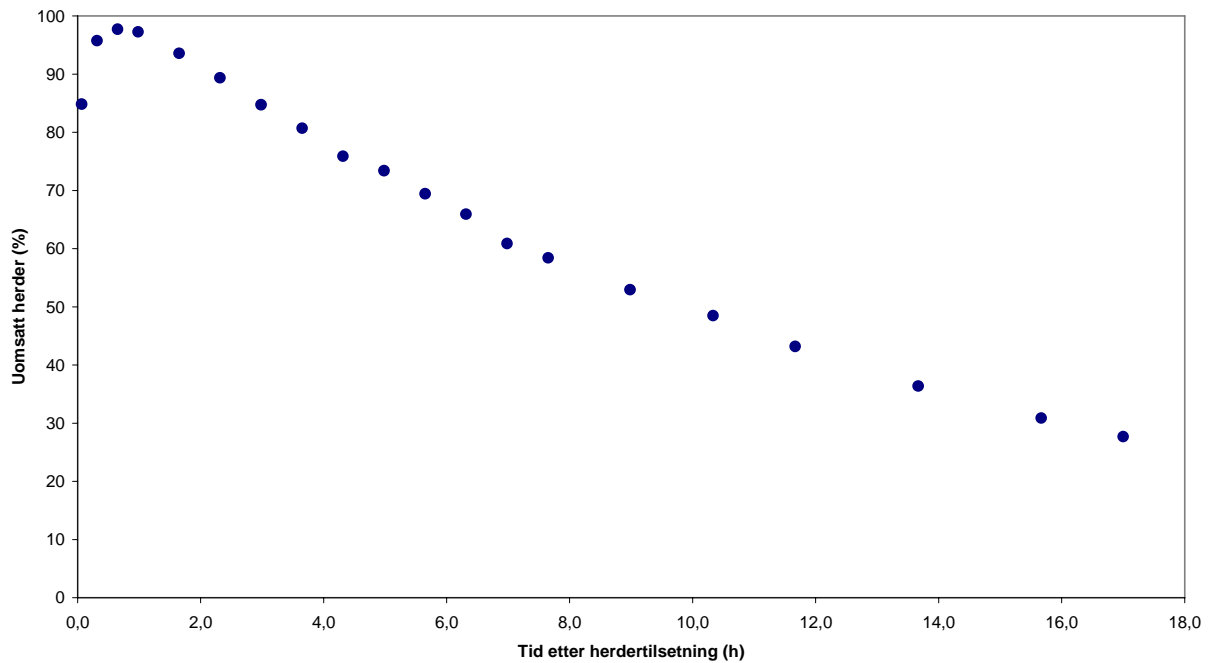
PUR vs NCO, basert på arealer

H18. Kinetikk basert på arealer etter CO<sub>2</sub>-subtraksjon

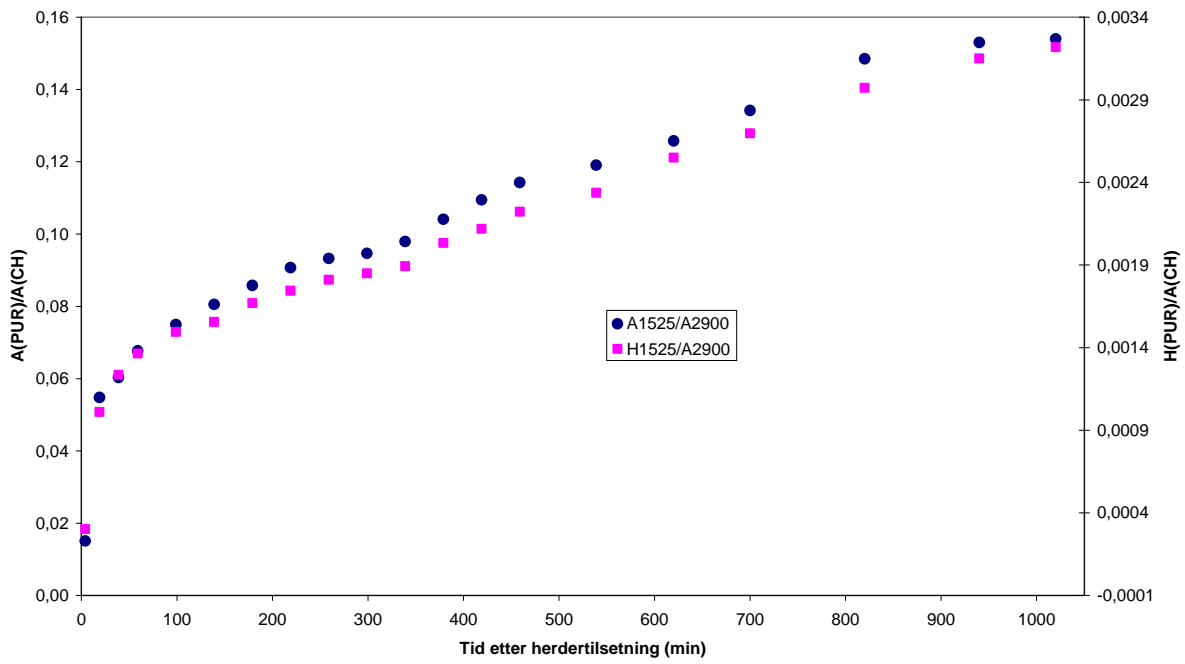


## A.1.10H19

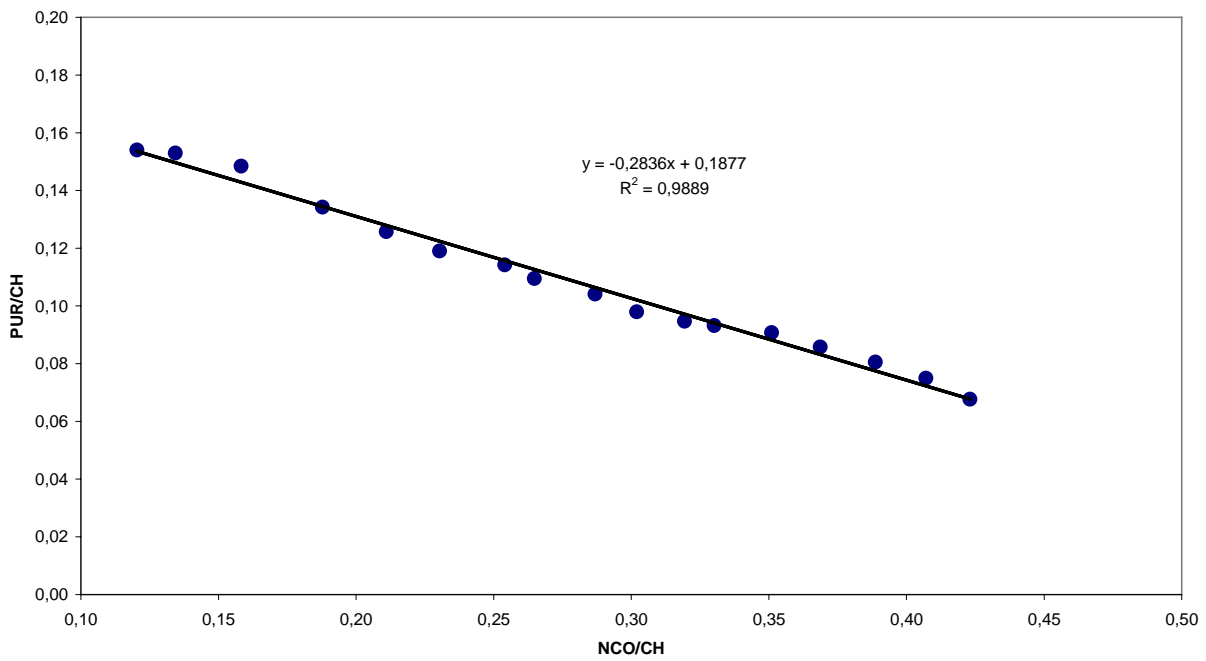
H19. Herderforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere



## H19. Basert på arealer og topphøyder

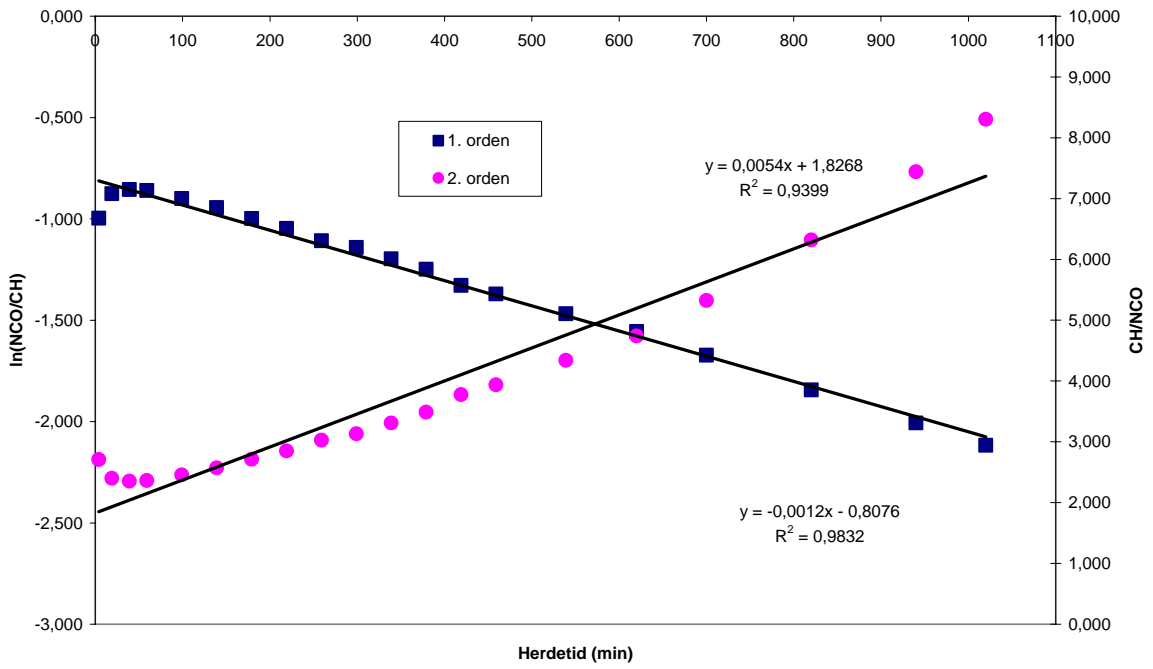


## PUR vs NCO, basert på arealer

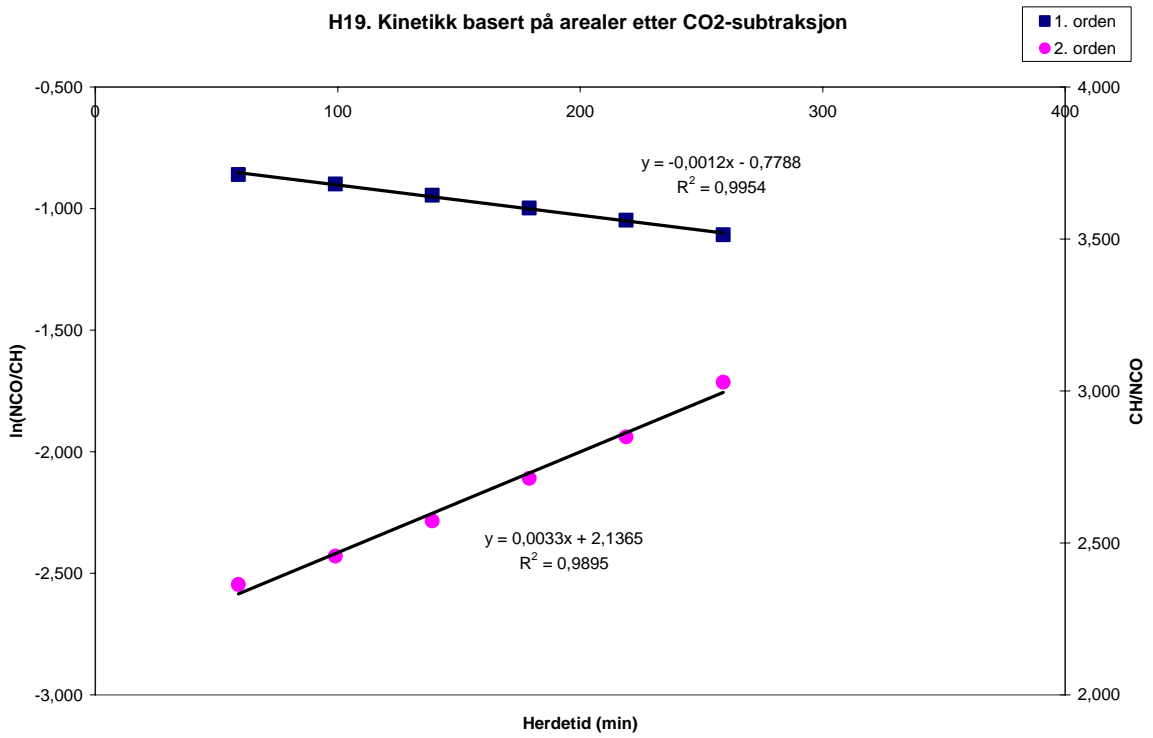




H19. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

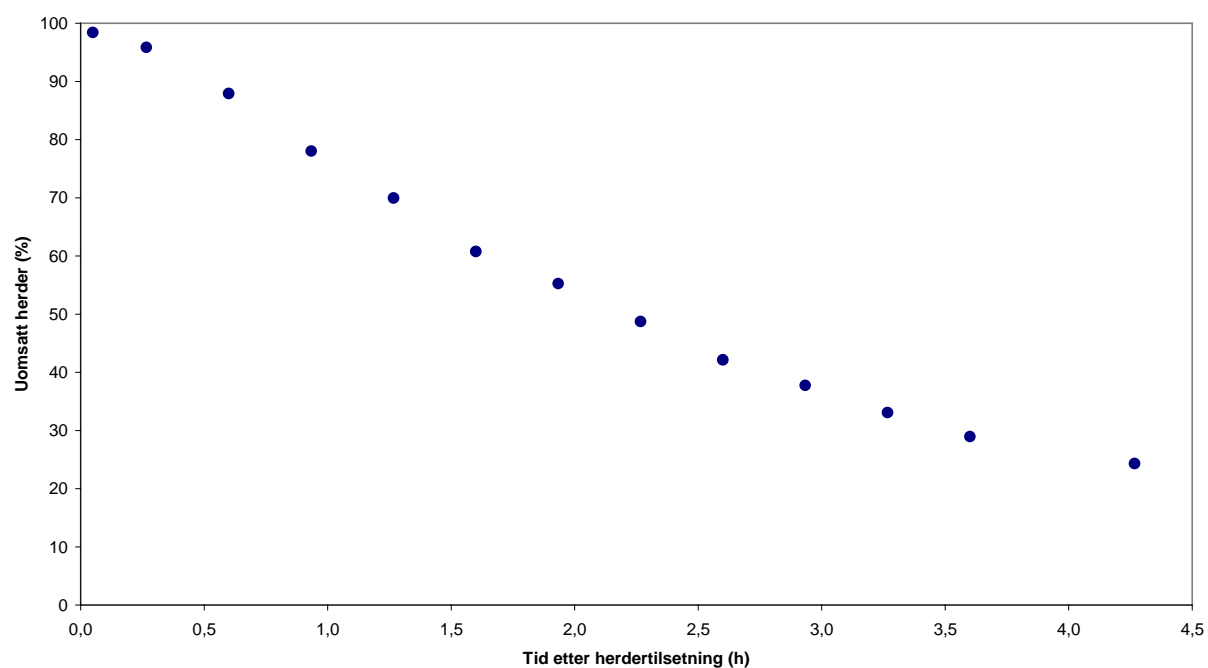


H19. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon

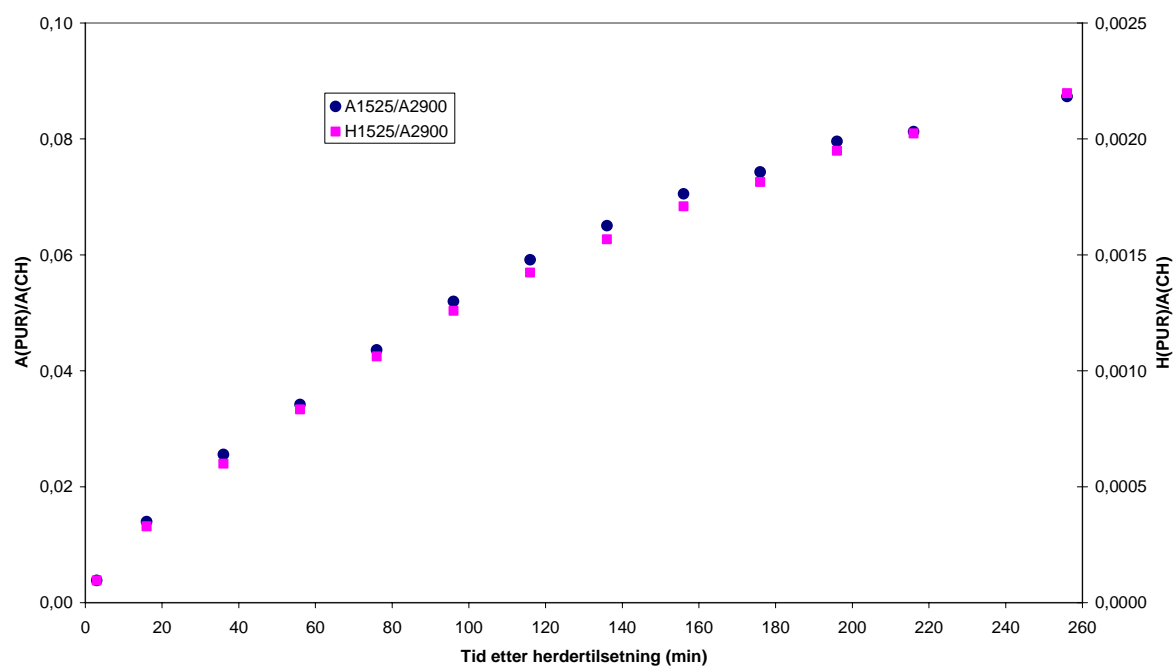


## A.1.11 H21

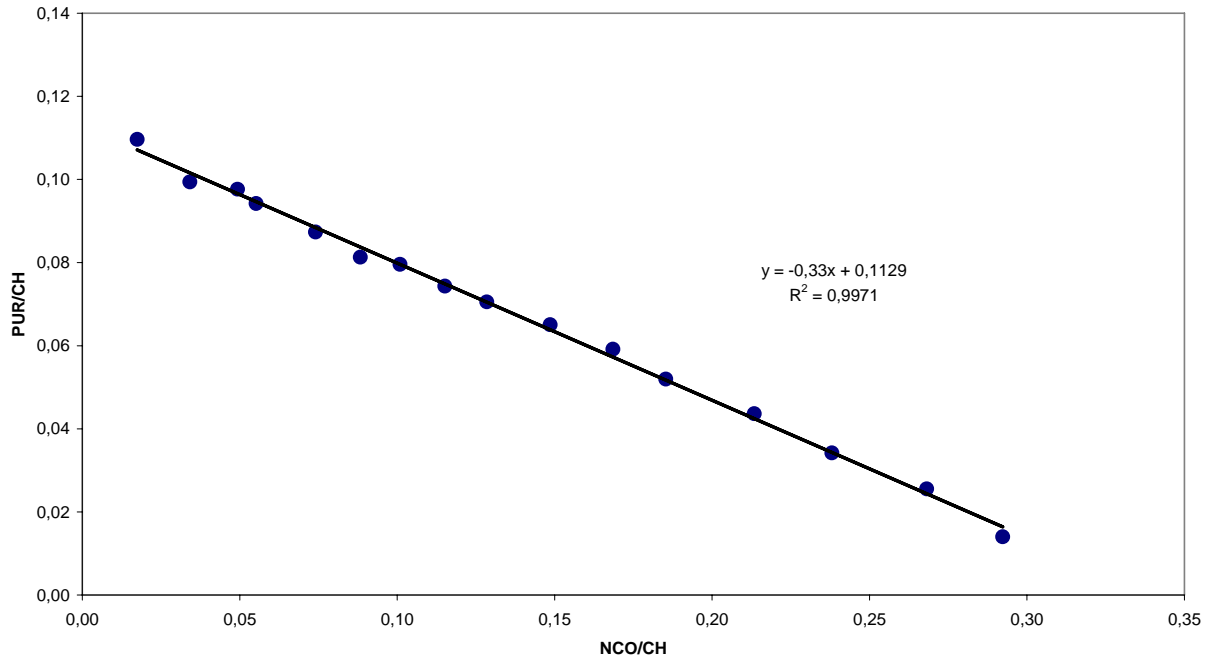
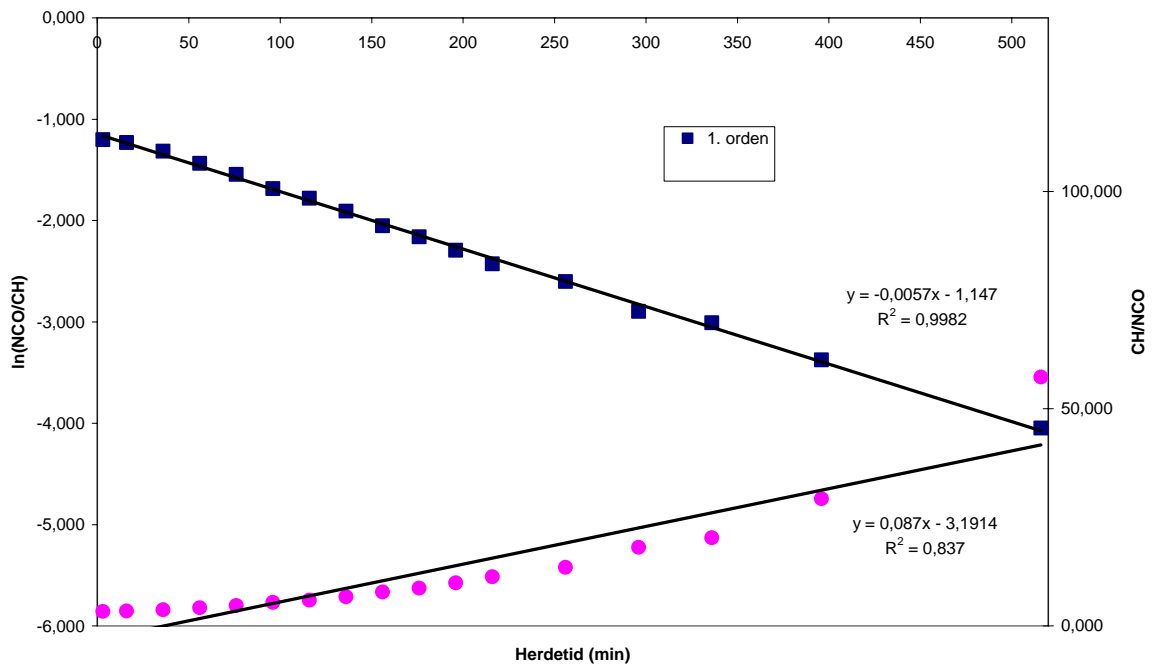
H21. Herdeforbruk normalisert i henhold til kinetiske parametere



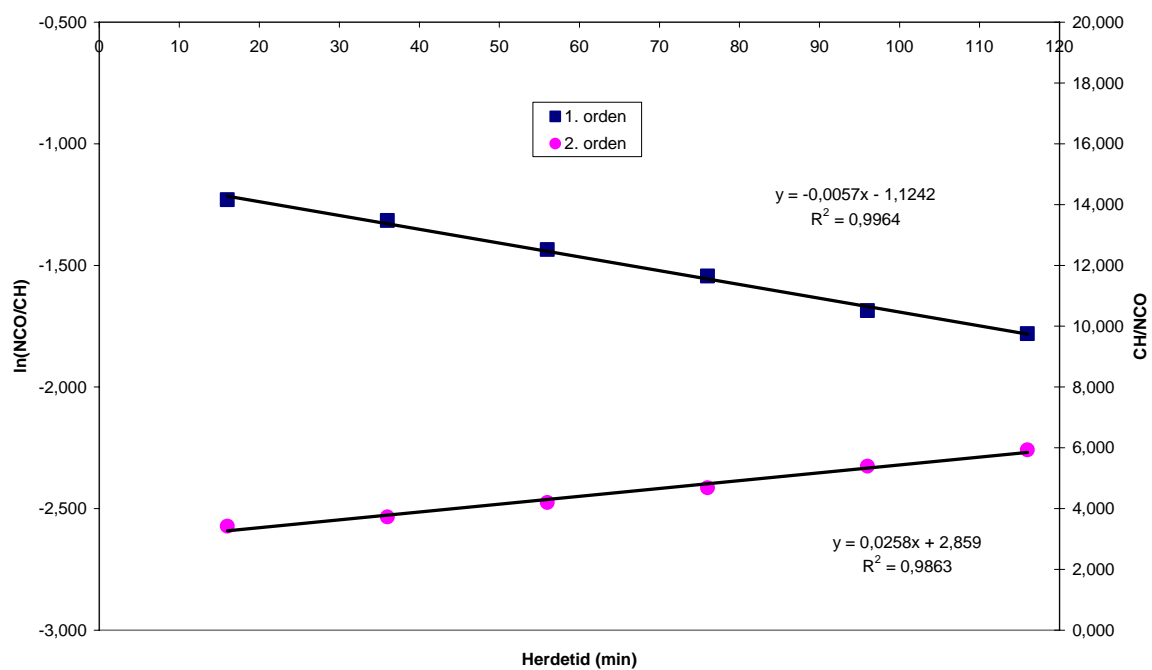
H21. Basert på arealer og topphøyder



PUR vs NCO, basert på arealer

H21. Kinetikk basert på arealer etter CO<sub>2</sub>-subtraksjon

## H21. Kinetikk basert på arealer etter CO2-subtraksjon



## A.2 DSC-kurver

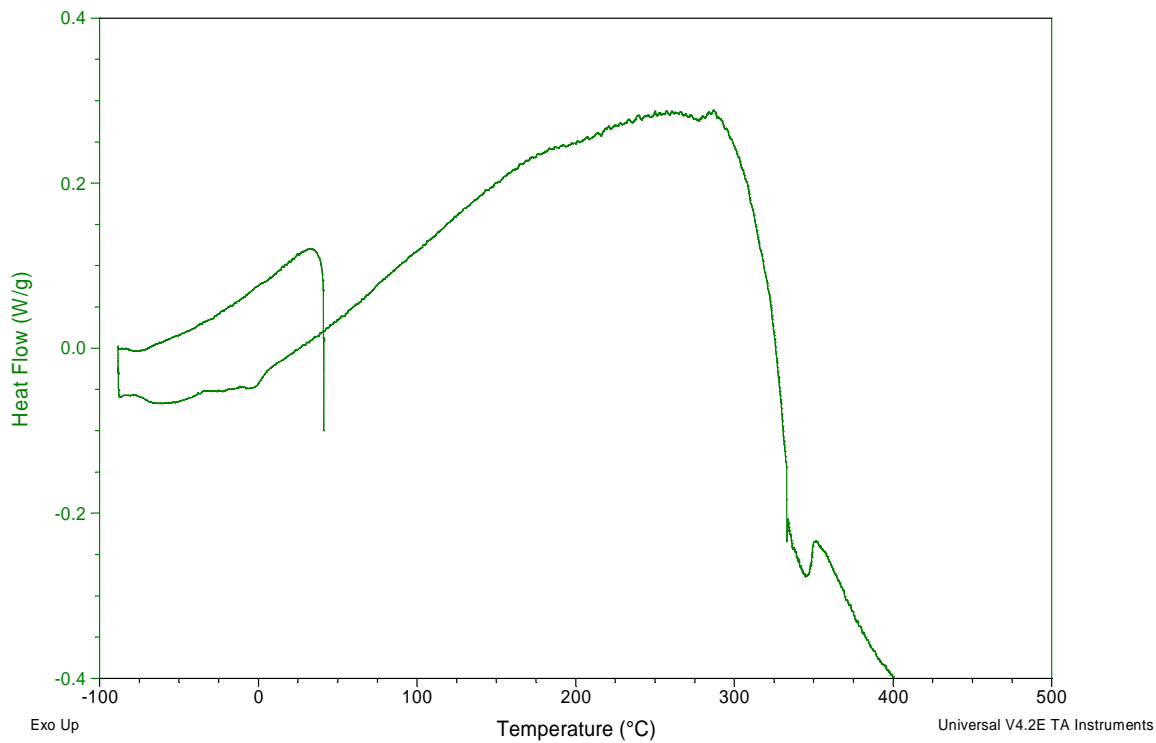
### A.2.1 Nitrogenatmosfære (DSC)

Sample: H1  
Size: 1.0000 mg

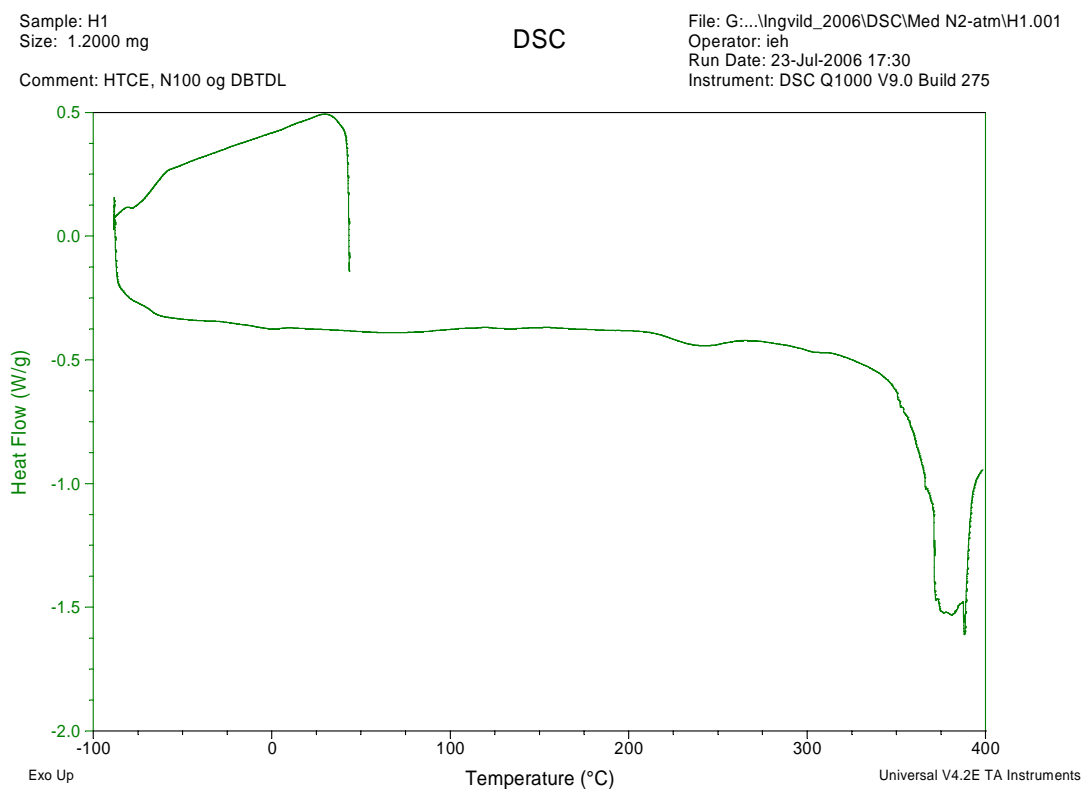
DSC

File: G:\...\Nngvild\_2006\DSC\Med N2-atm\H1.002  
Operator: ieh  
Run Date: 01-Aug-2006 12:49  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

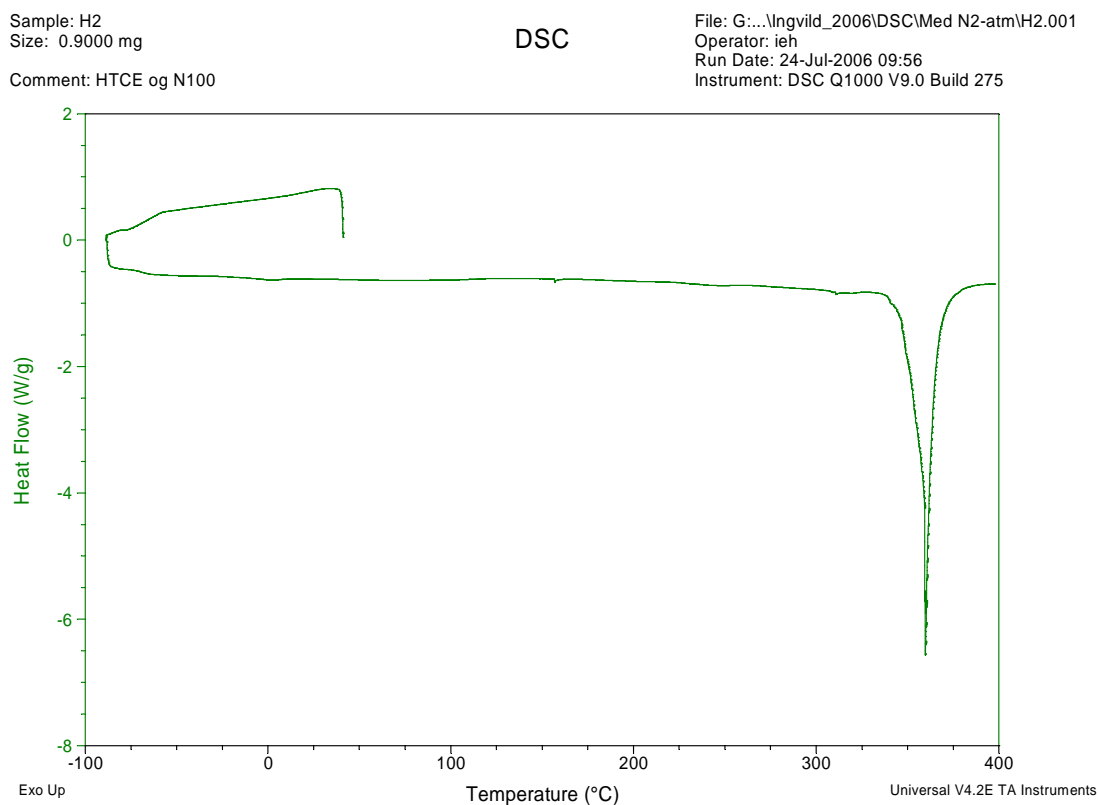
Comment: HTCE, N100, DBTDL



Figur App. 1. DSC-kurve for H1 (nitrogenatmosfære). 1 K/min.



Figur App. 2. DSC-kurve for H1 (nitrogenatmosfære). 10 K/min



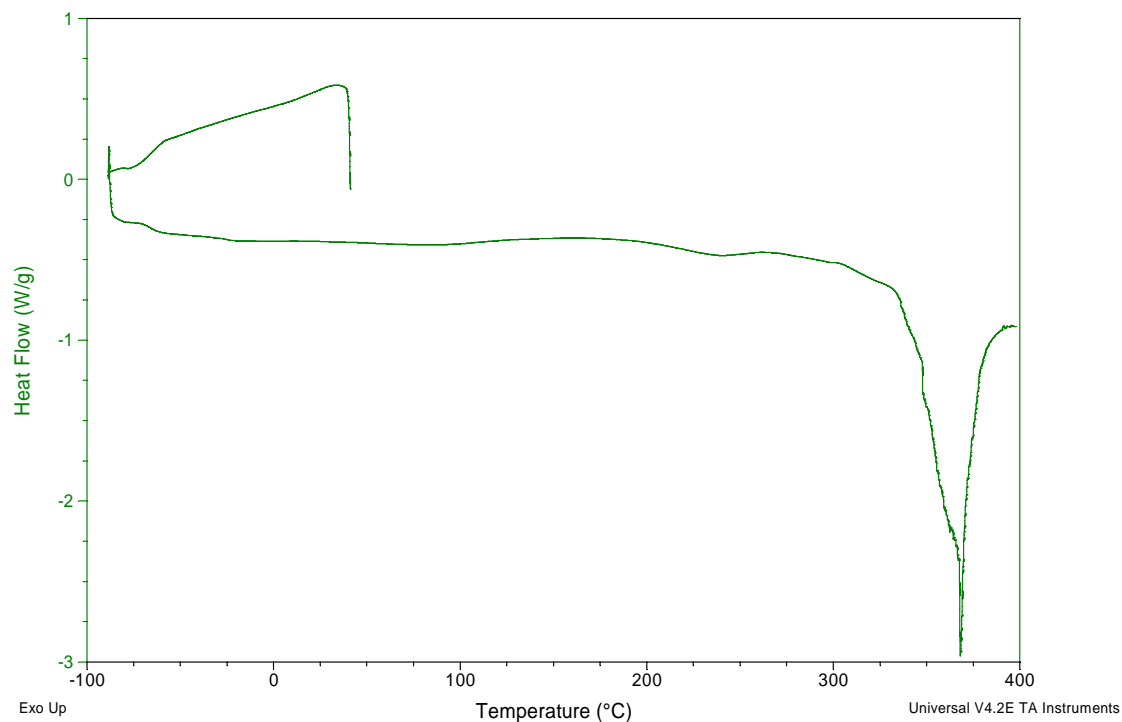
Figur App. 3. DSC-kurve for H2 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H3  
Size: 0.9000 mg

DSC

File: G:\...\ngvild\_2006\DSC\Med N2-atm\H3.001  
Operator: ieh  
Run Date: 24-Jul-2006 11:40  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



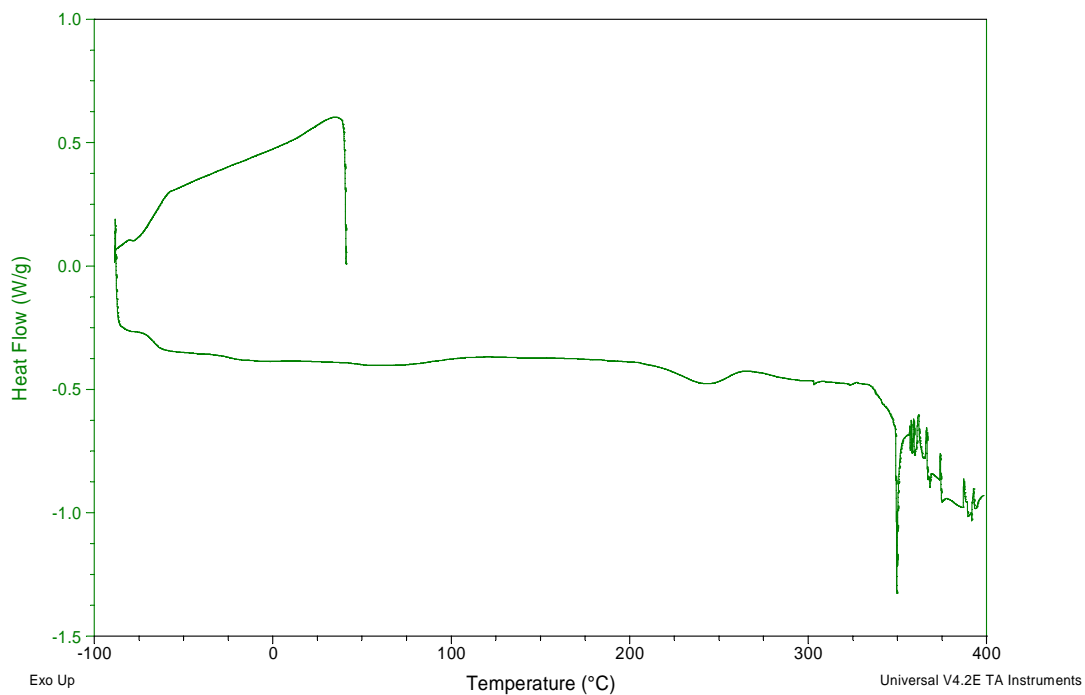
Figur App. 4. DSC-kurve for H3 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H7  
Size: 1.1000 mg

DSC

File: G:\...\ngvild\_2006\DSC\Med N2-atm\H7.001  
Operator: ieh  
Run Date: 24-Jul-2006 16:21  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



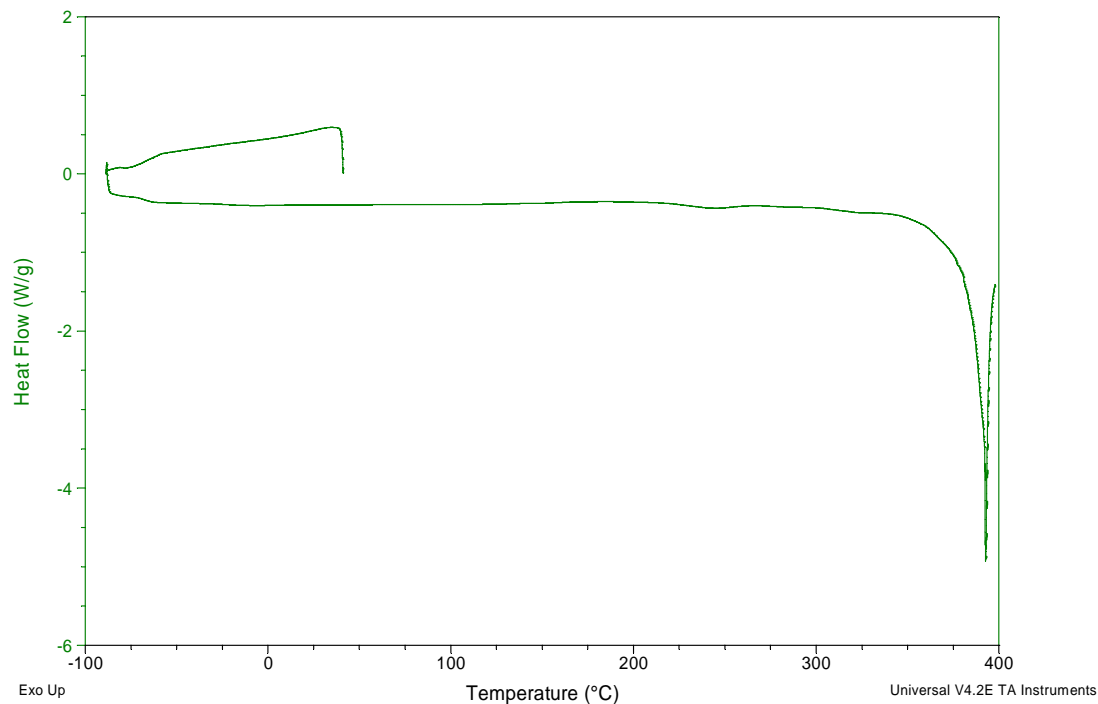
Figur App. 5. DSC-kurve for H7 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H7  
Size: 1.0000 mg

DSC

File: G:\...\Ingvild\_2006\DSC\Med N2-atm\H7.002  
Operator: ieh  
Run Date: 25-Jul-2006 08:36  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



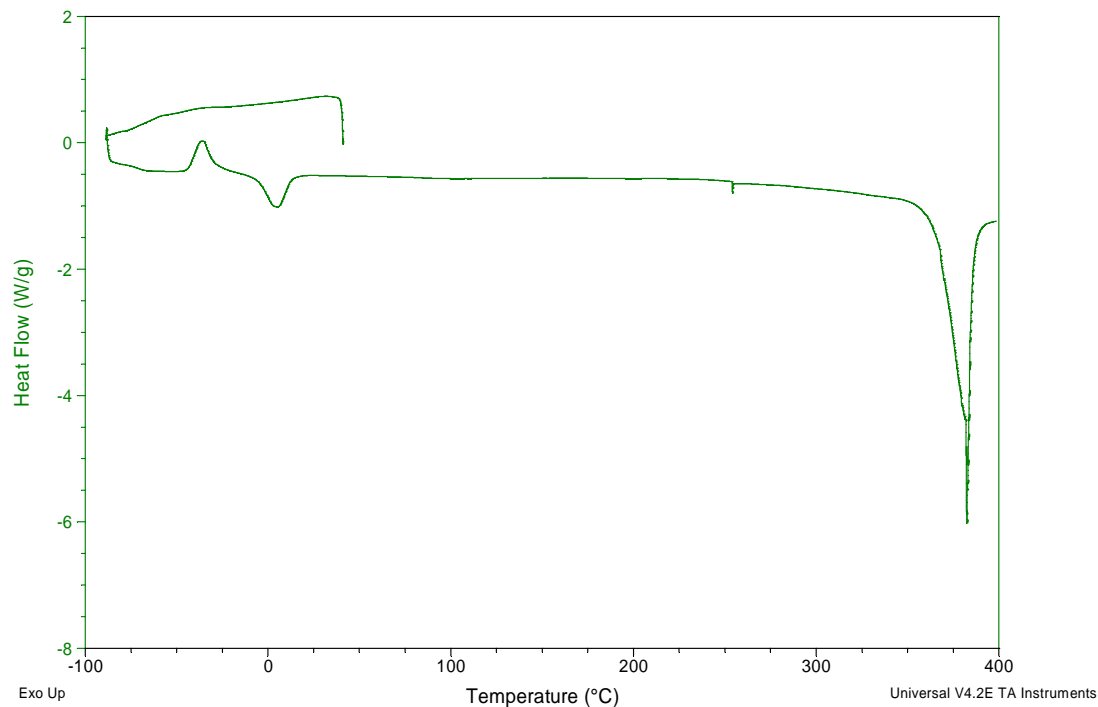
Figur App. 6. DSC-kurve for H7 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H8  
Size: 1.0000 mg

DSC

File: G:\...\Ingvild\_2006\DSC\Med N2-atm\H8.001  
Operator: ieh  
Run Date: 24-Jul-2006 18:04  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



Figur App. 7. DSC-kurve for H8 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

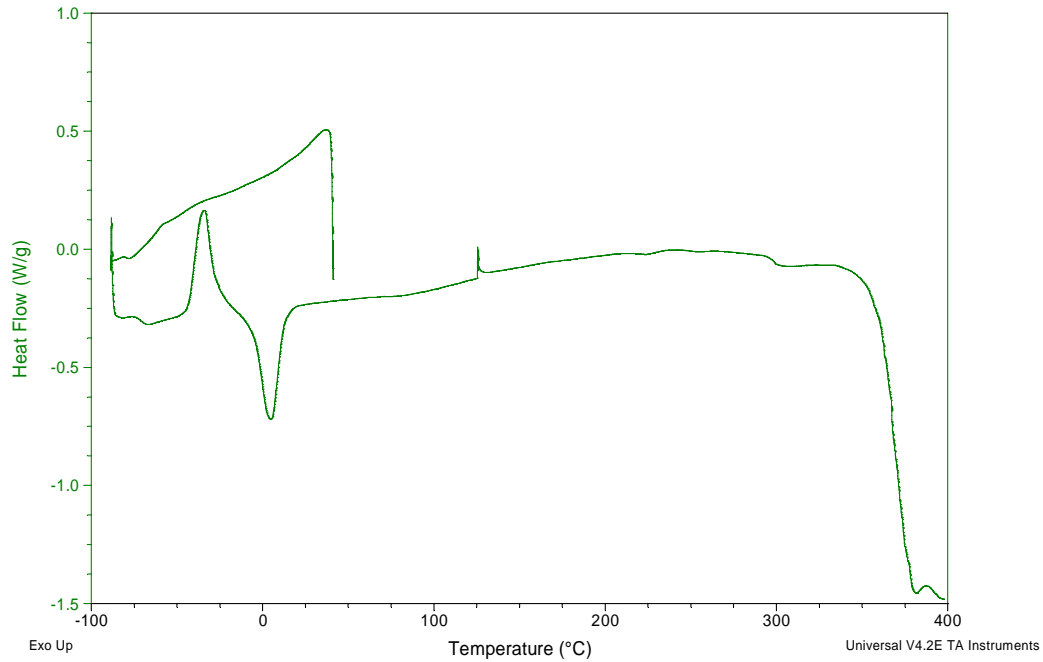


Sample: H8  
Size: 0.9000 mg

DSC

File: G:\...\Ingvild\_2006\DSC\Med N2-atm\H8.002  
Operator: ieh  
Run Date: 29-Jul-2006 15:36  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



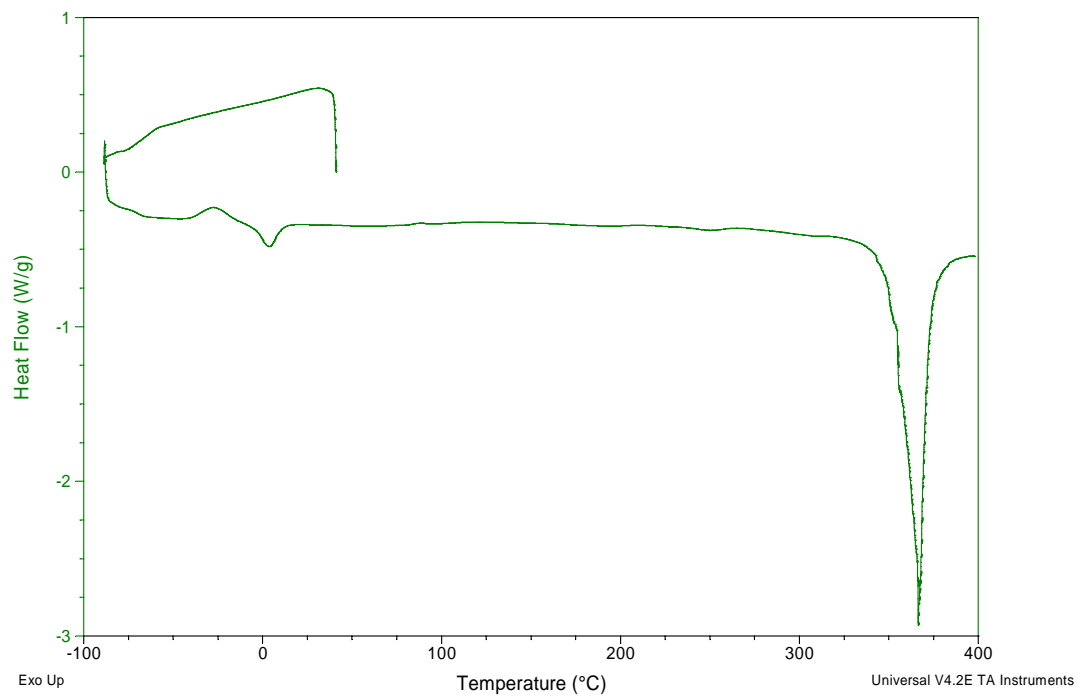
Figur App. 8. DSC-kurve for H8 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H9  
Size: 1.1000 mg

DSC

File: G:\...\Ingvild\_2006\DSC\Med N2-atm\H9.001  
Operator: ieh  
Run Date: 24-Jul-2006 19:48  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



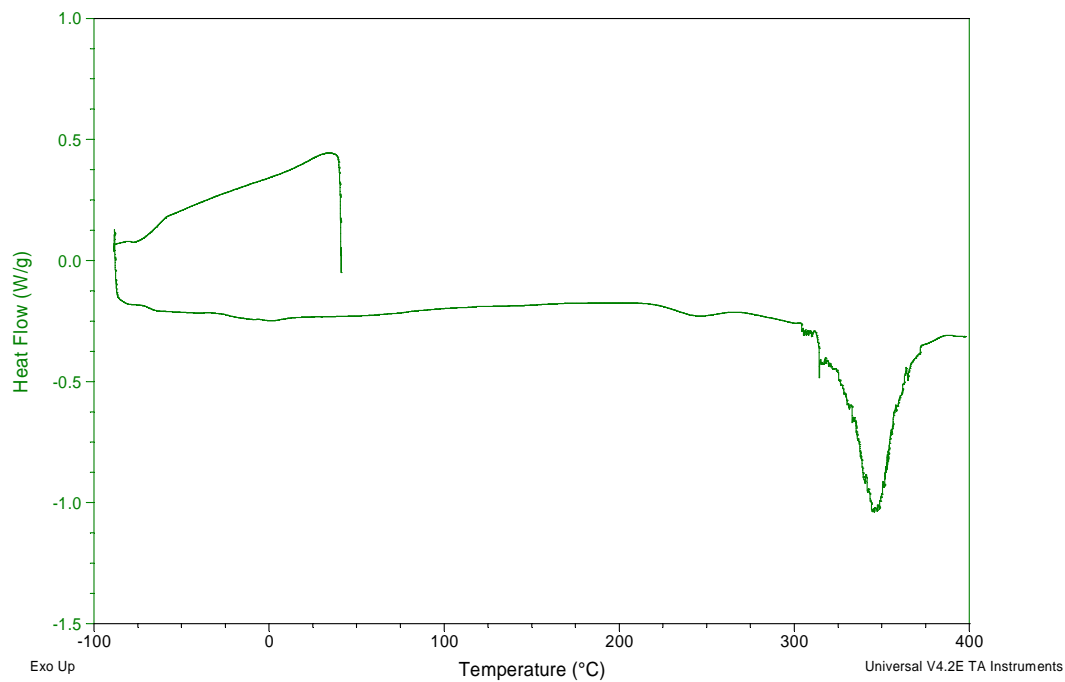
Figur App. 9. DSC-kurve for H9 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H10  
Size: 1.1000 mg

DSC

File: G:\...DSC\Med N2-atm\H10.001  
Operator: ieh  
Run Date: 24-Jul-2006 21:32  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



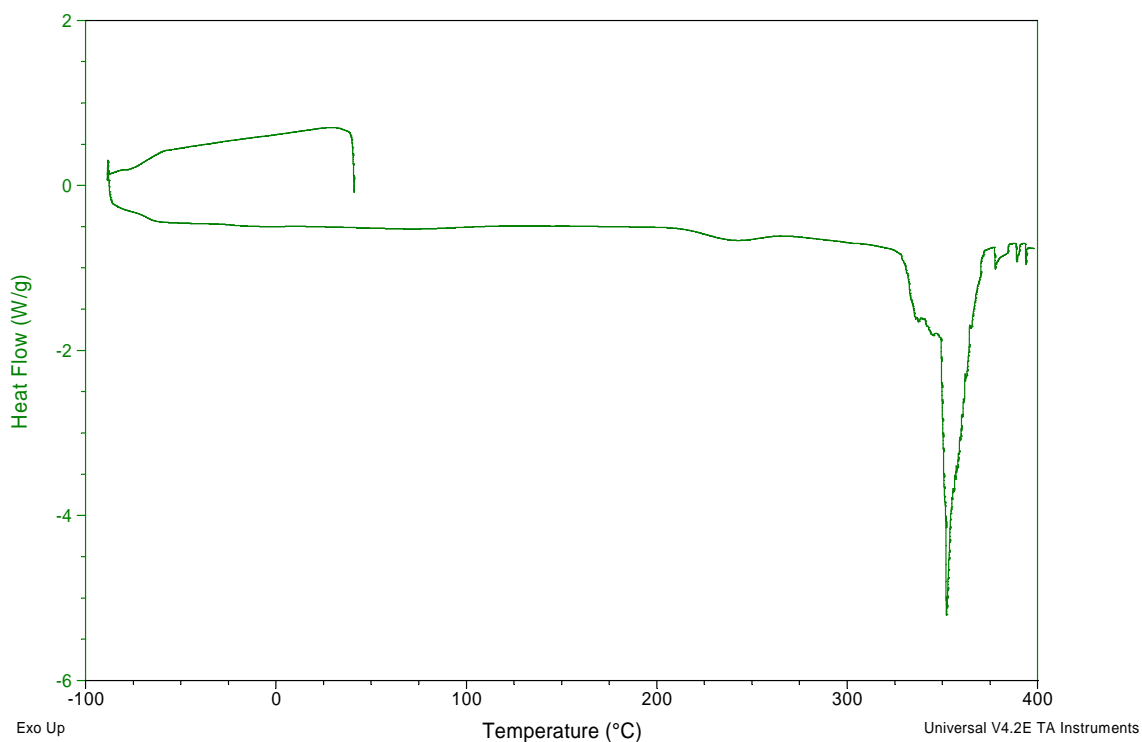
Figur App. 10. DSC-kurve for H10 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H14  
Size: 0.9000 mg

DSC

File: G:\...DSC\Med N2-atm\H14.001  
Operator: ieh  
Run Date: 24-Jul-2006 23:16  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



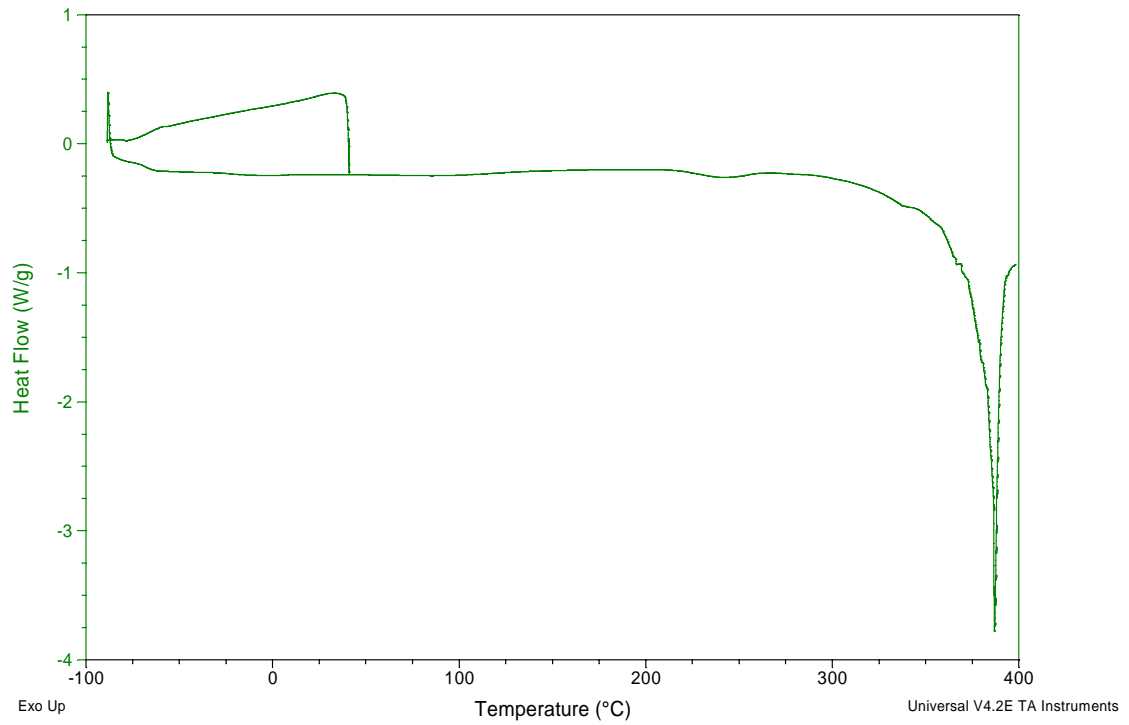
Figur App. 11. DSC-kurve for H14 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H15  
Size: 1.2000 mg

DSC

File: G:\...DSC\Med N2-atm\H15.001  
Operator: ieh  
Run Date: 25-Jul-2006 00:59  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og TFB



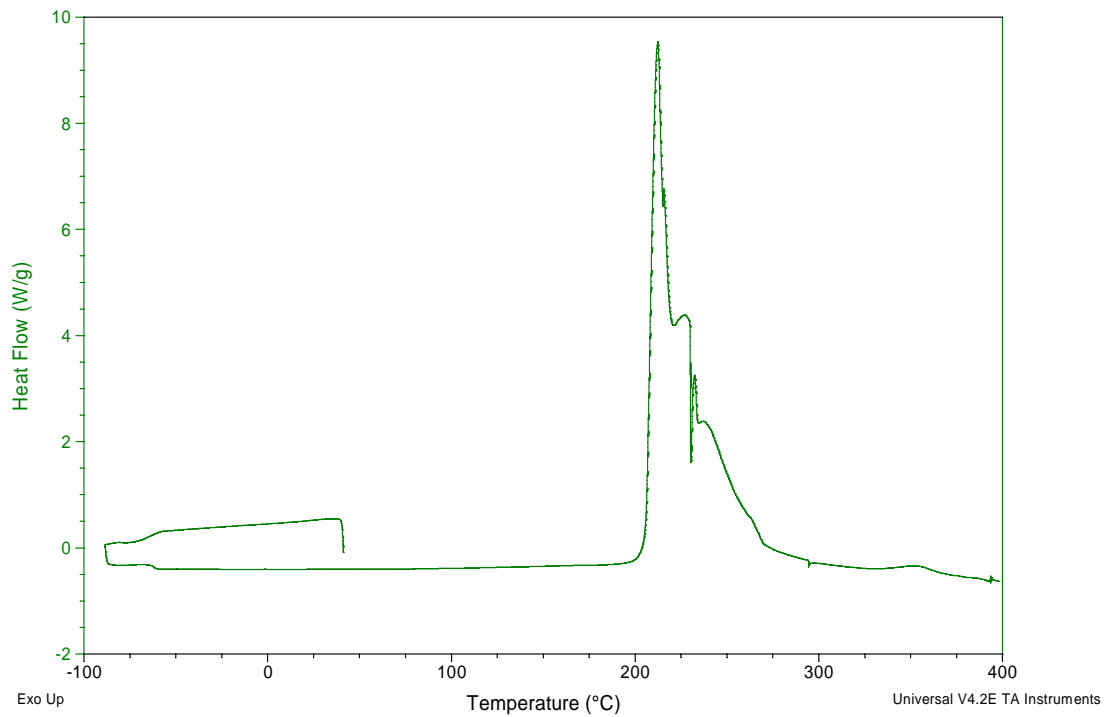
Figur App. 12. DSC-kurve for H15 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H21  
Size: 1.1000 mg

DSC

File: G:\...DSC\Med N2-atm\H21.002  
Operator: ieh  
Run Date: 31-Jul-2006 15:43  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100, DBTDL og BDNPA/F



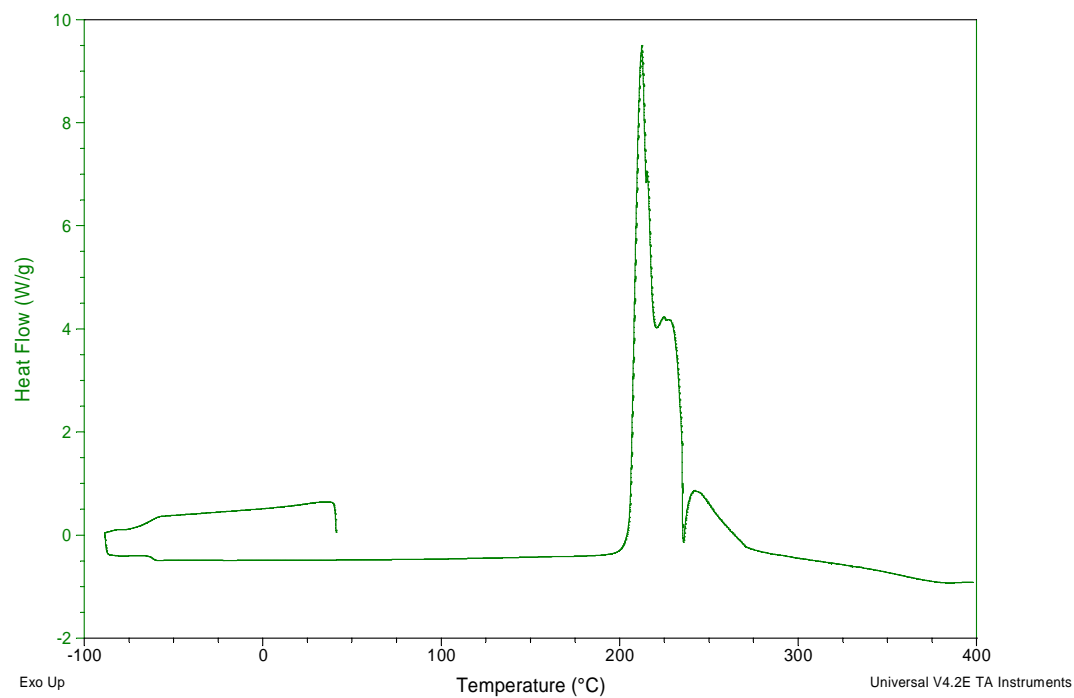
Figur App. 13. DSC-kurve for H21 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H21  
Size: 1.3000 mg

DSC

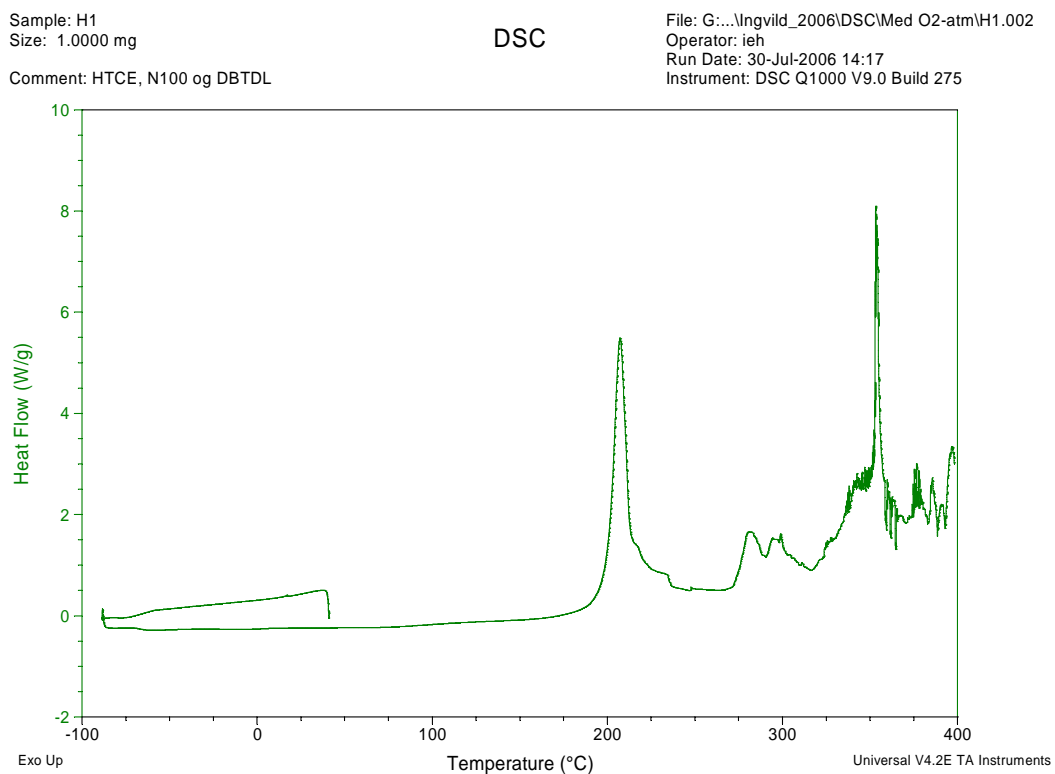
File: G:\...DSC\Med N2-atm\H21.003  
Operator: ieh  
Run Date: 01-Aug-2006 11:06  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100, DBTDL og BDNPA/F

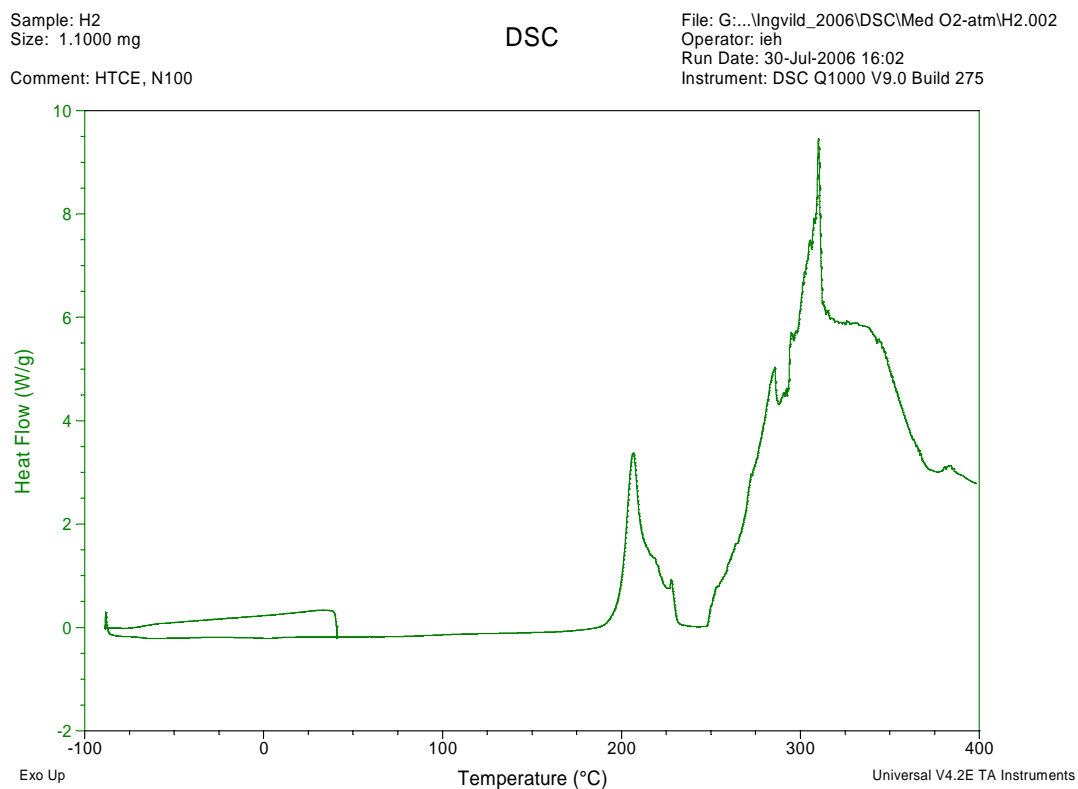


Figur App. 14. DSC-kurve for H21 (nitrogenatmosfære). 10 K/min.

## A.2.2 Oksygenatmosfære (DSC)



Figur App. 15. DSC-kurve for H1 (oksygenatmosfære). 10 K/min.



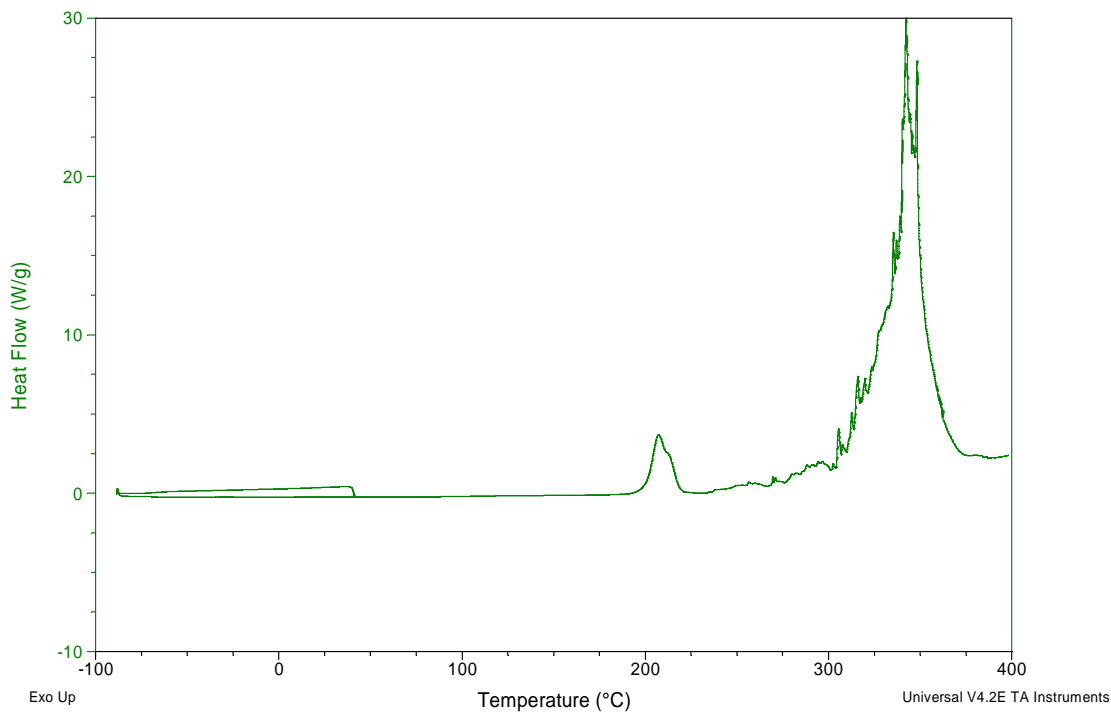
Figur App. 16. DSC-kurve for H2 (oksygenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H7  
Size: 1.1000 mg

DSC

File: G:\...Ingvild\_2006\DSC\Med O2-atm\H7.003  
Operator: ieh  
Run Date: 30-Jul-2006 17:46  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



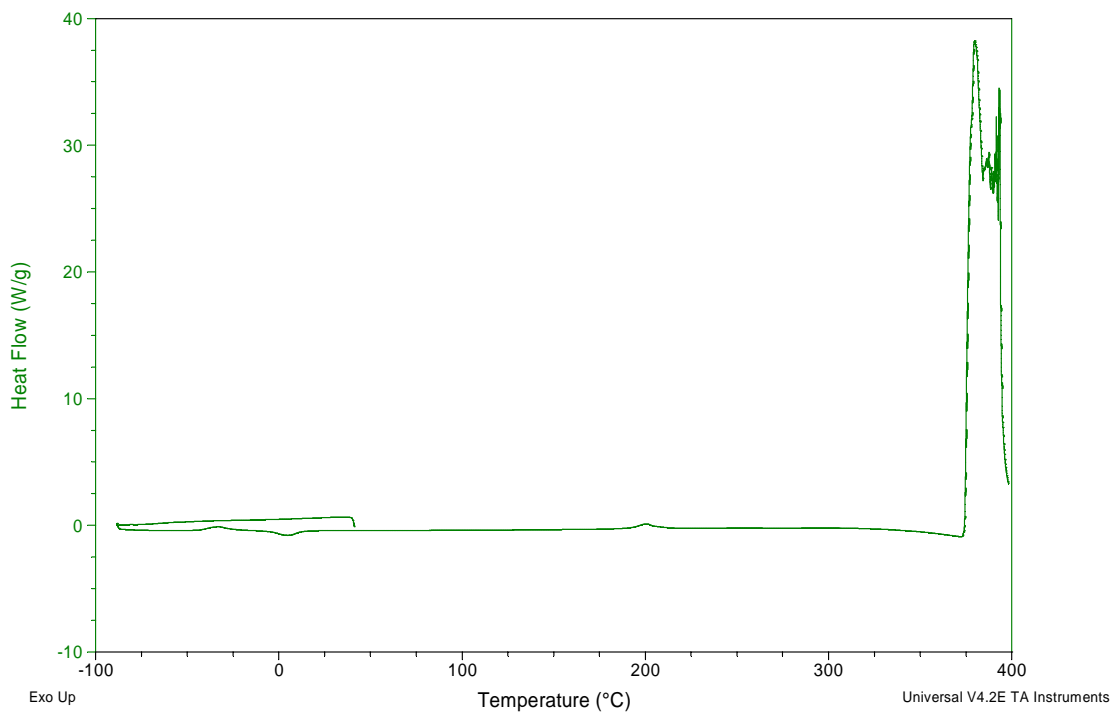
Figur App. 17. DSC-kurve for H7 (oksygenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H8  
Size: 0.8000 mg

DSC

File: G:\...Ingvild\_2006\DSC\Med O2-atm\H8.003  
Operator: ieh  
Run Date: 30-Jul-2006 19:30  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og DBTDL



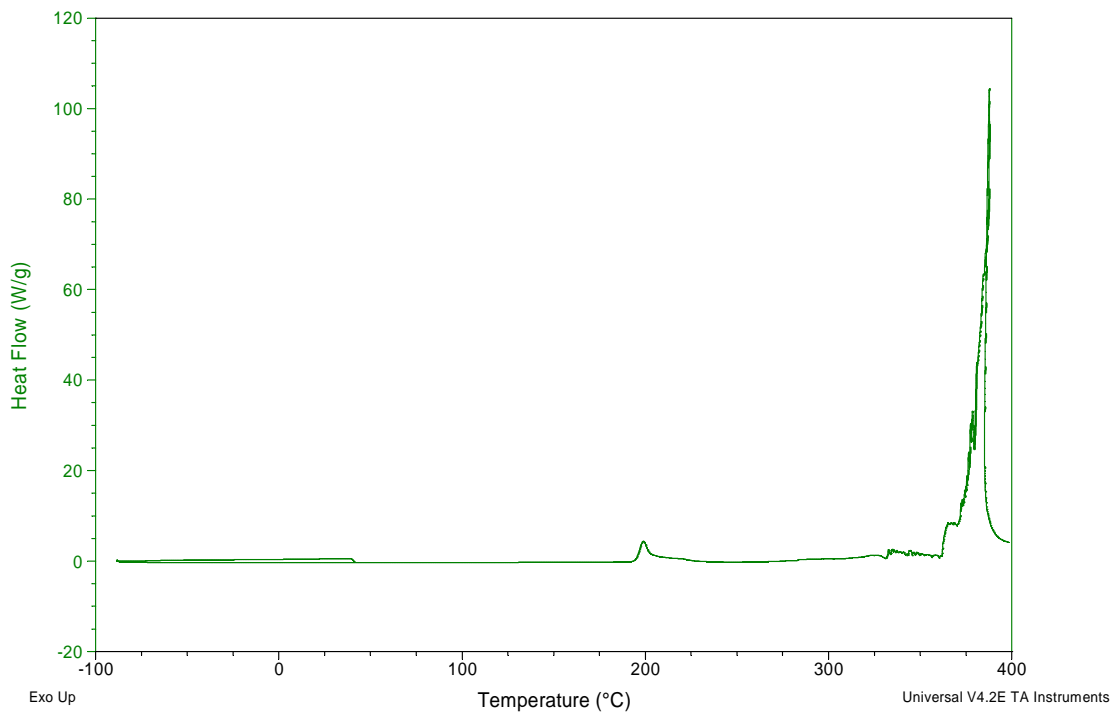
Figur App. 18. DSC-kurve for H8 (oksygenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H15  
Size: 1.0000 mg

DSC

File: G:\...DSC\Med O2-atm\H15.002  
Operator: ieh  
Run Date: 30-Jul-2006 21:14  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100 og TFB



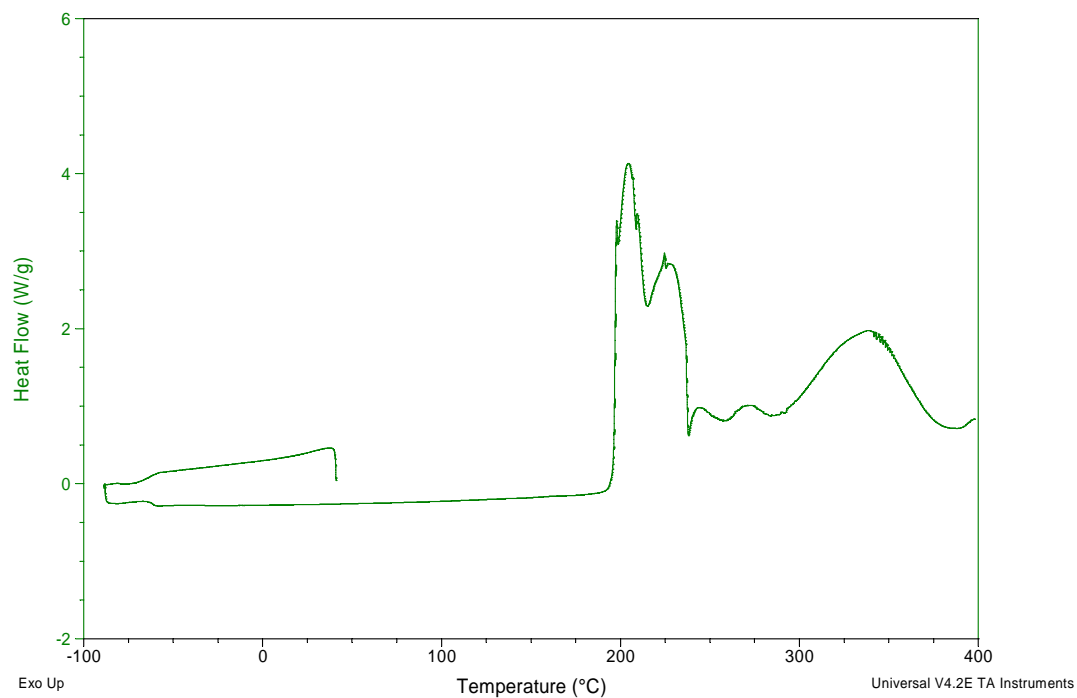
Figur App. 19. DSC-kurve for H15 (oksygenatmosfære). 10 K/min.

Sample: H21  
Size: 1.3000 mg

DSC

File: G:\...DSC\Med O2-atm\H21.001  
Operator: ieh  
Run Date: 31-Jul-2006 13:20  
Instrument: DSC Q1000 V9.0 Build 275

Comment: HTCE, N100, DBTDL og BDNPA/F

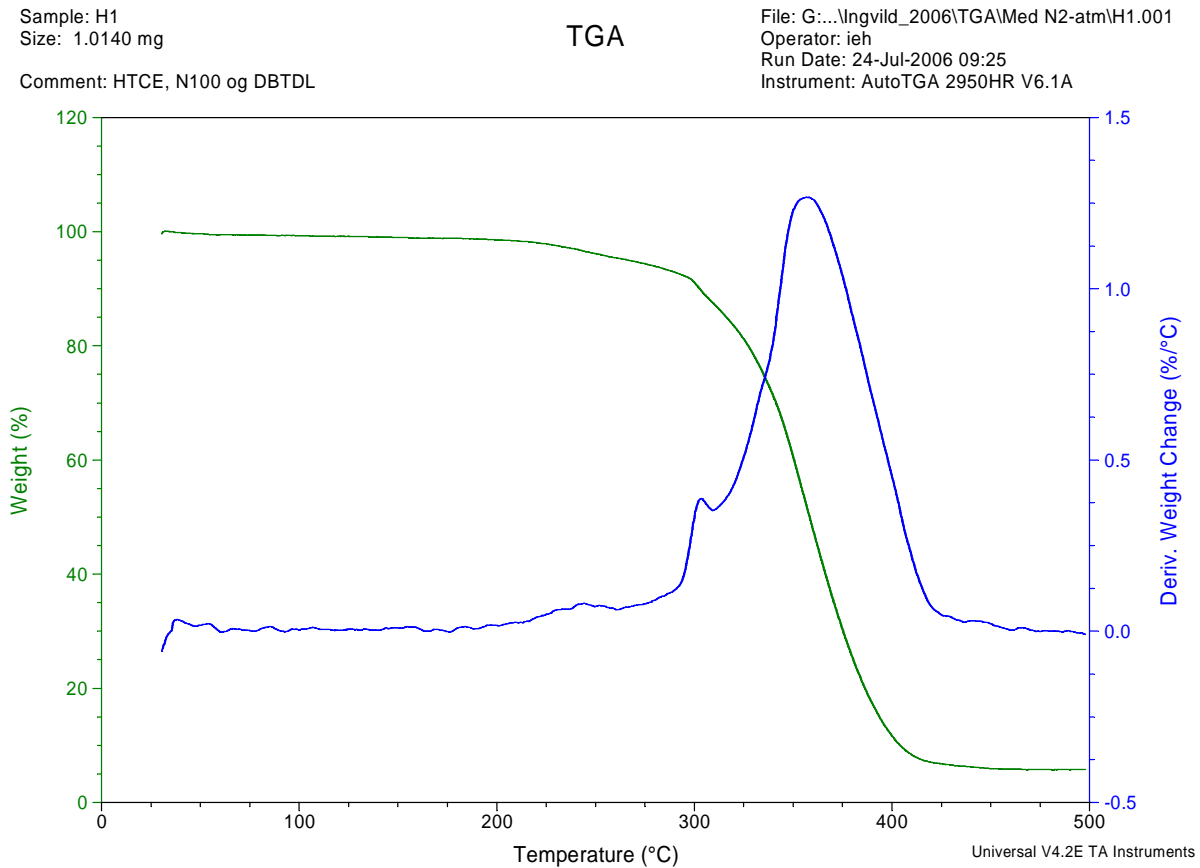


Figur App. 20. DSC-kurve for H21 (oksygenatmosfære). 10 K/min.

### A.3 TGA-kurver

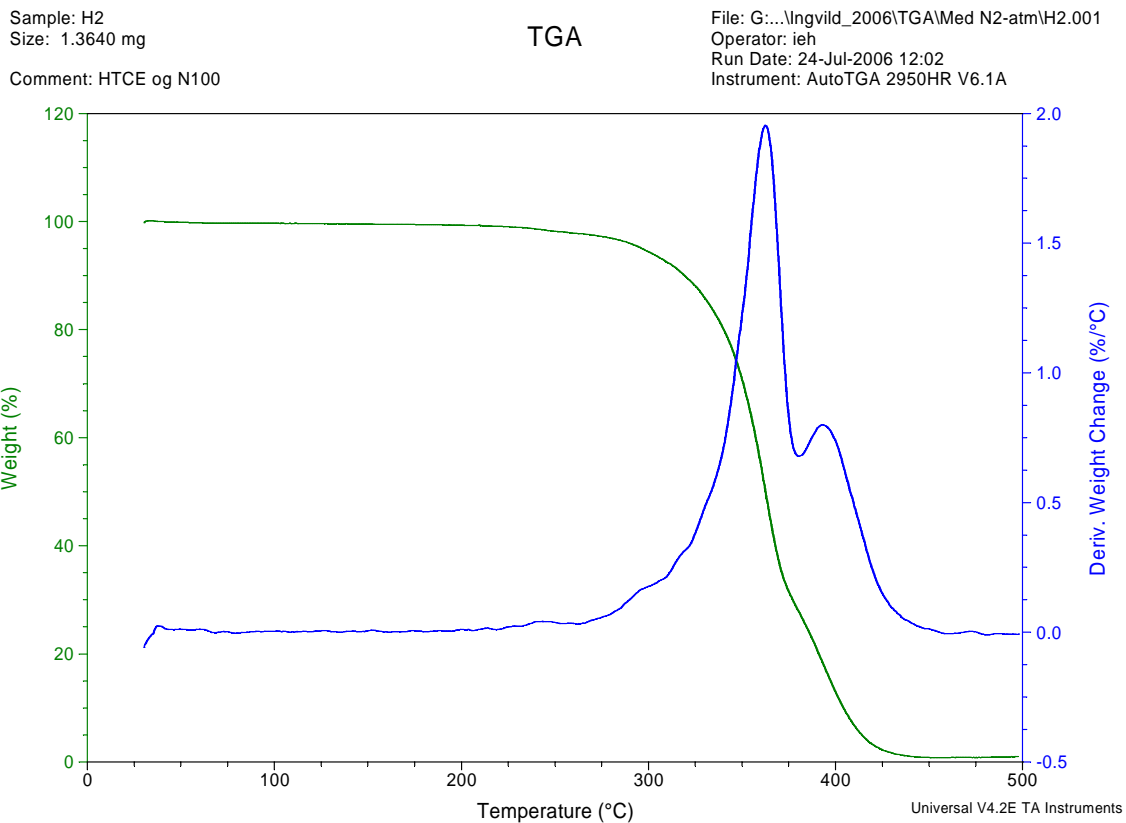
Vektendring (grønn kurve) samt den temperaturderivererte av denne (blå kurve) er plottet i figurene i dette underkapittelet.

#### A.3.1 Nitrogenatmosfære (TGA)

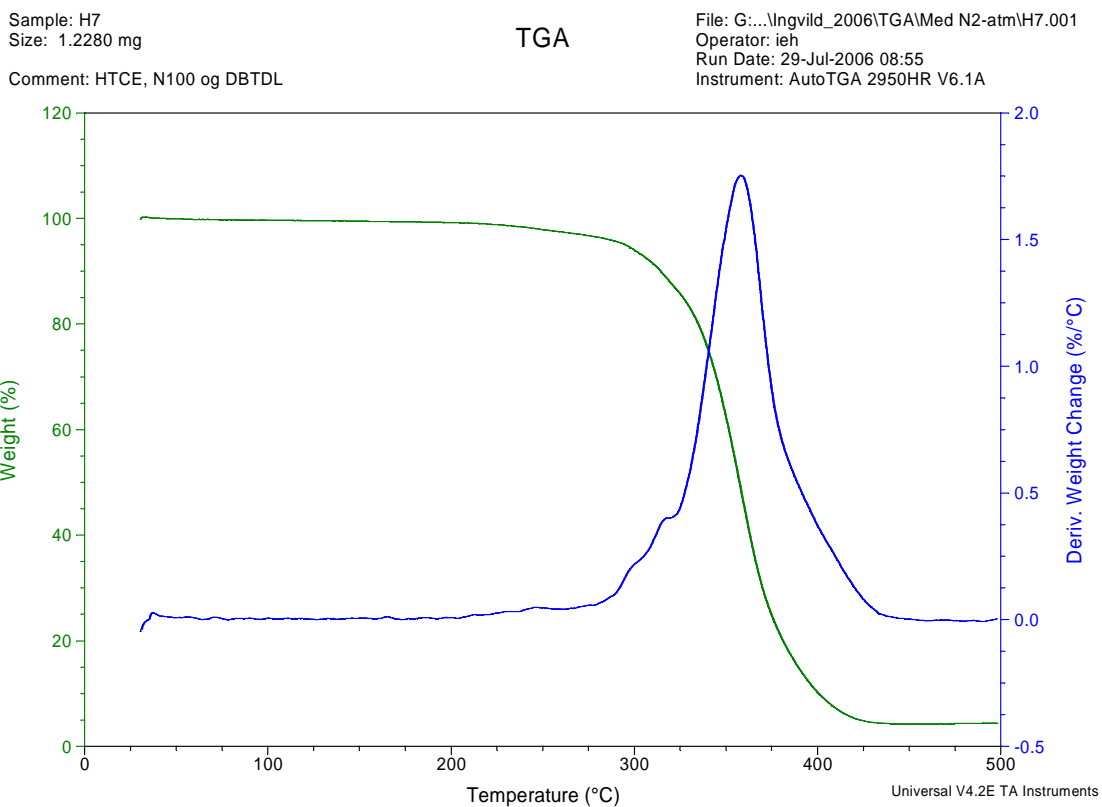


Figur App. 21. TGA-kurve for H1 (nitrogenatmosfære). 10 K/min

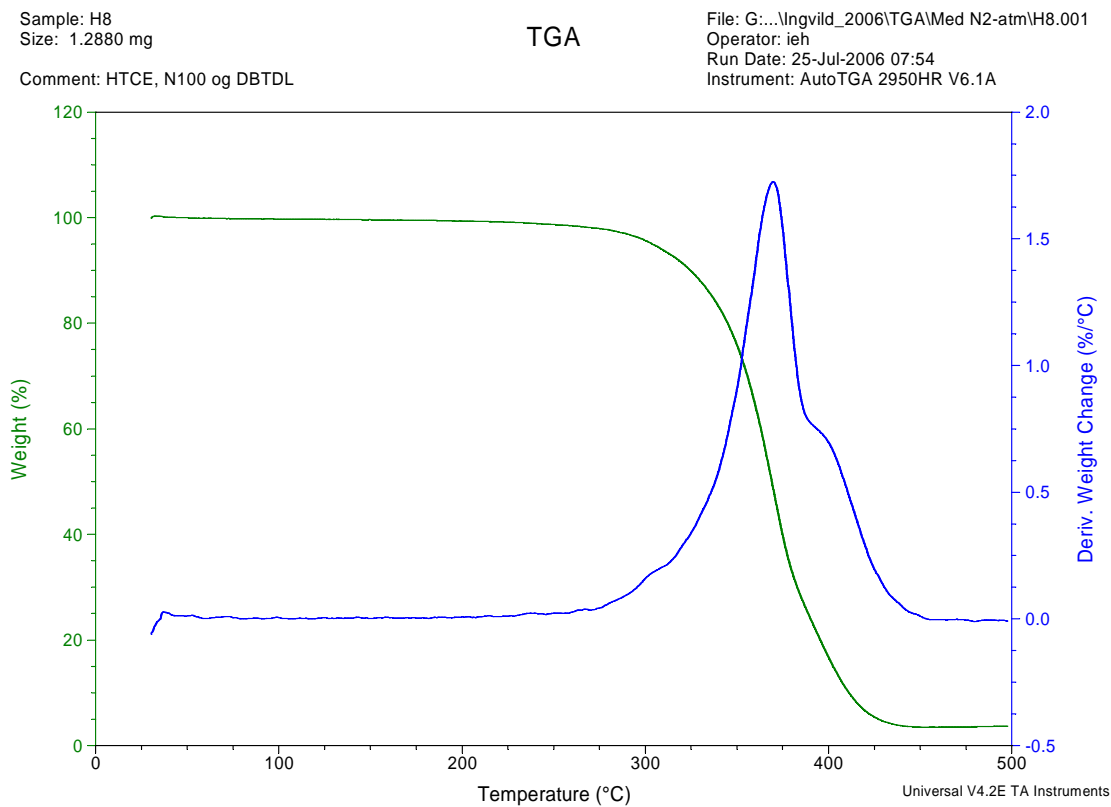




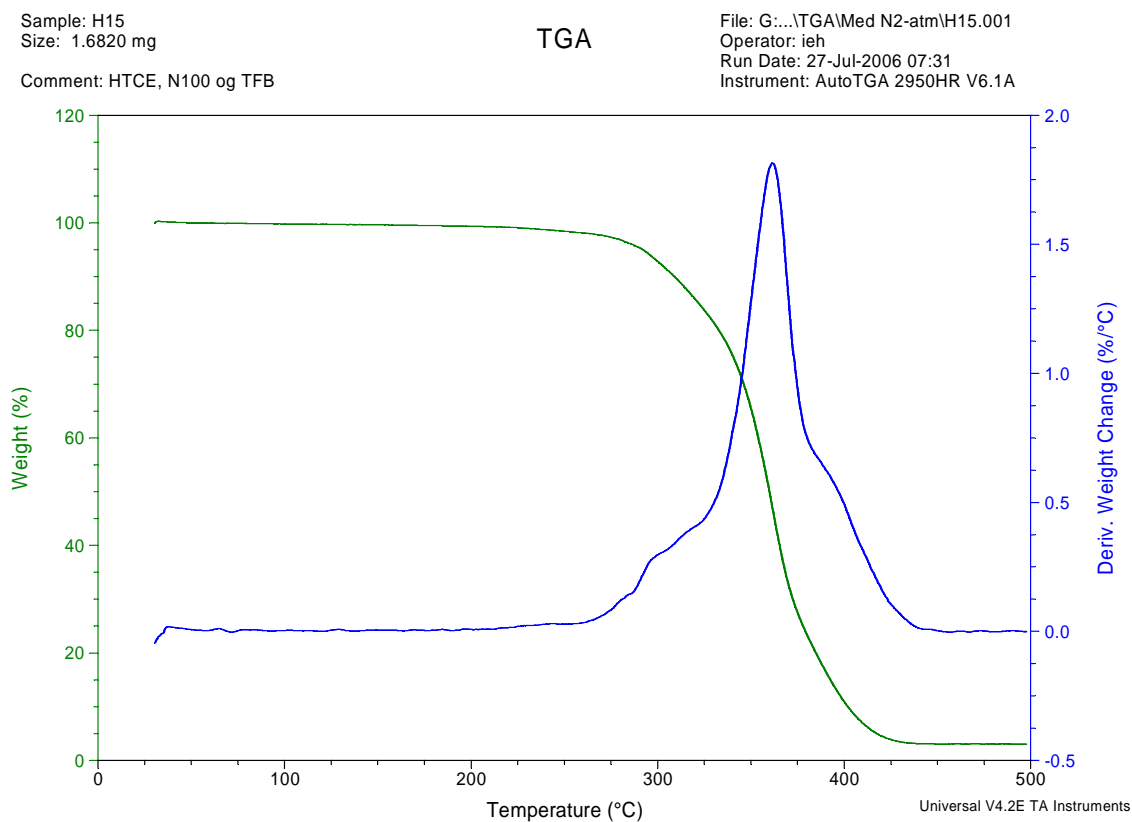
Figur App. 22. TGA-kurve for H2 (nitrogenatmosfære). 10 K/min



Figur App. 23. TGA-kurve for H7 (nitrogenatmosfære). 10 K/min



Figur App. 24. TGA-kurve for H8 (nitrogenatmosfære). 10 K/min



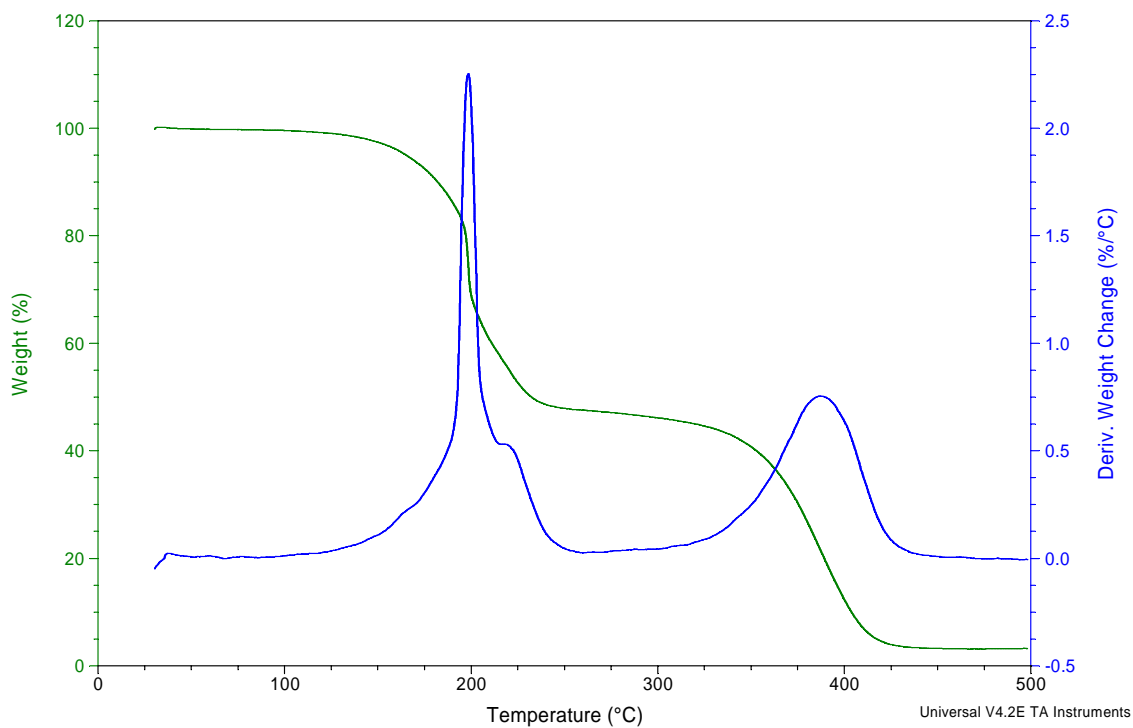
Figur App. 25. TGA-kurve for H15 (nitrogenatmosfære). 10 K/min

Sample: H21  
Size: 1.4510 mg

TGA

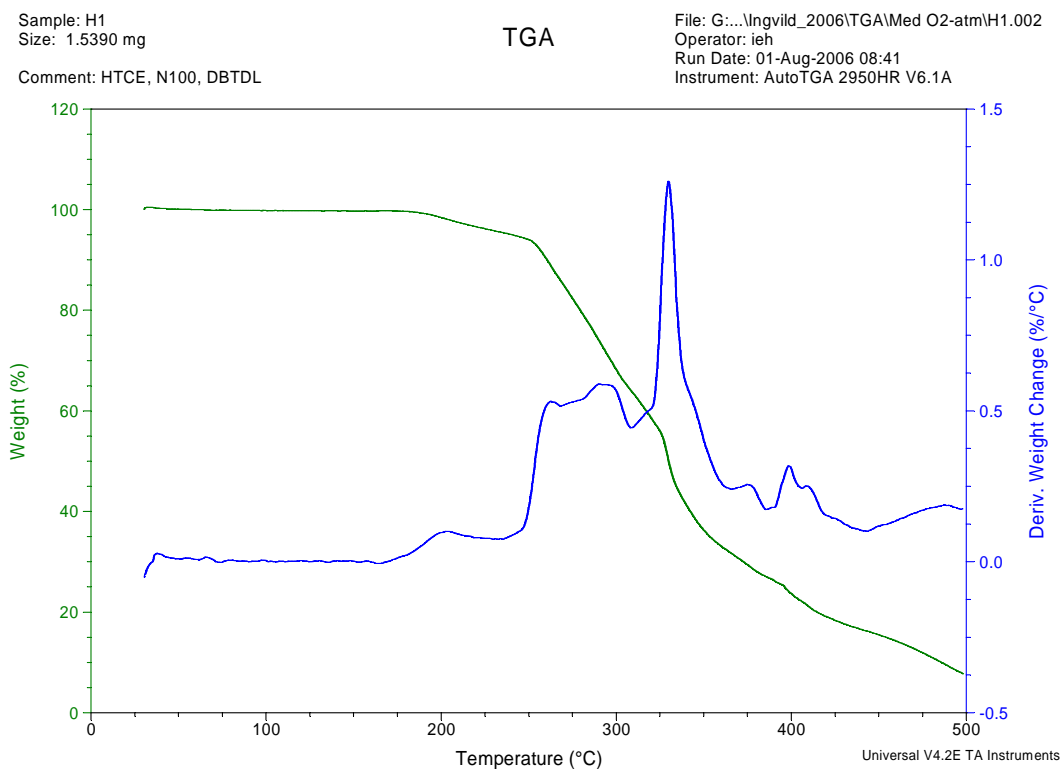
File: G:\...TGA\Med N2-atm\H21.001  
Operator: ieh  
Run Date: 31-Jul-2006 12:36  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

Comment: HTCE, N100, DBTDL og BDNPA/F

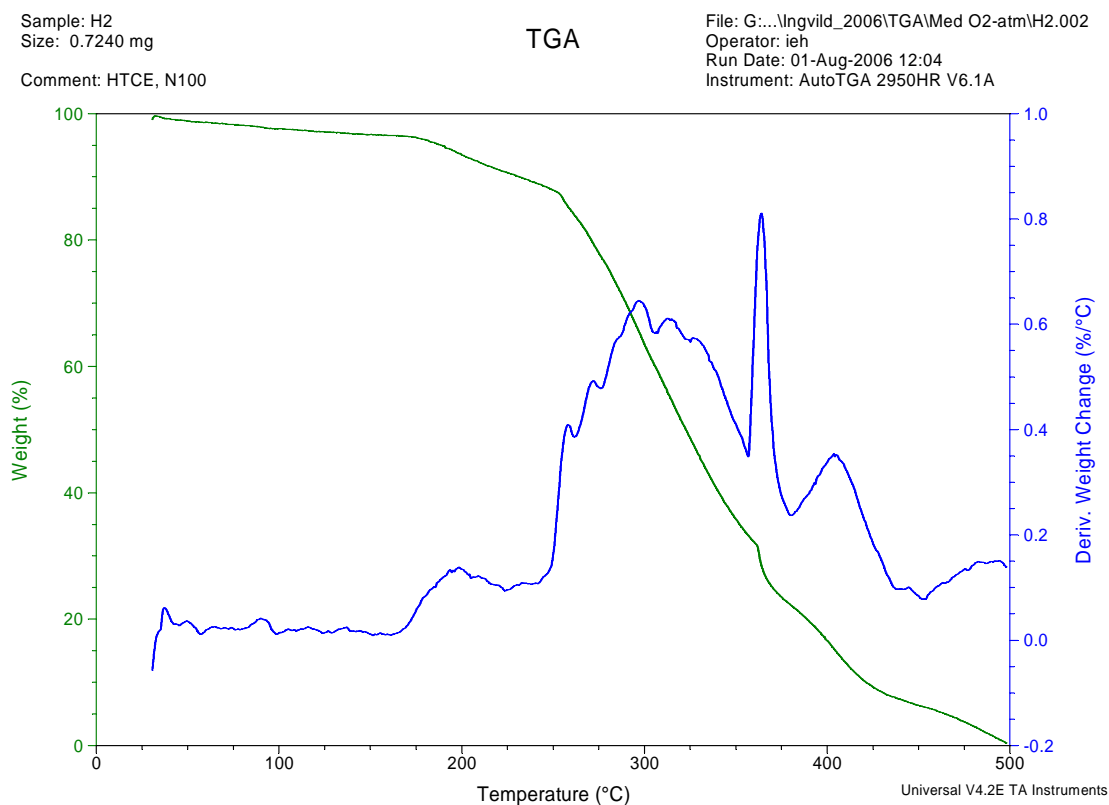


Figur App. 26. TGA-kurve for H21 (nitrogenatmosfære). 10 K/min

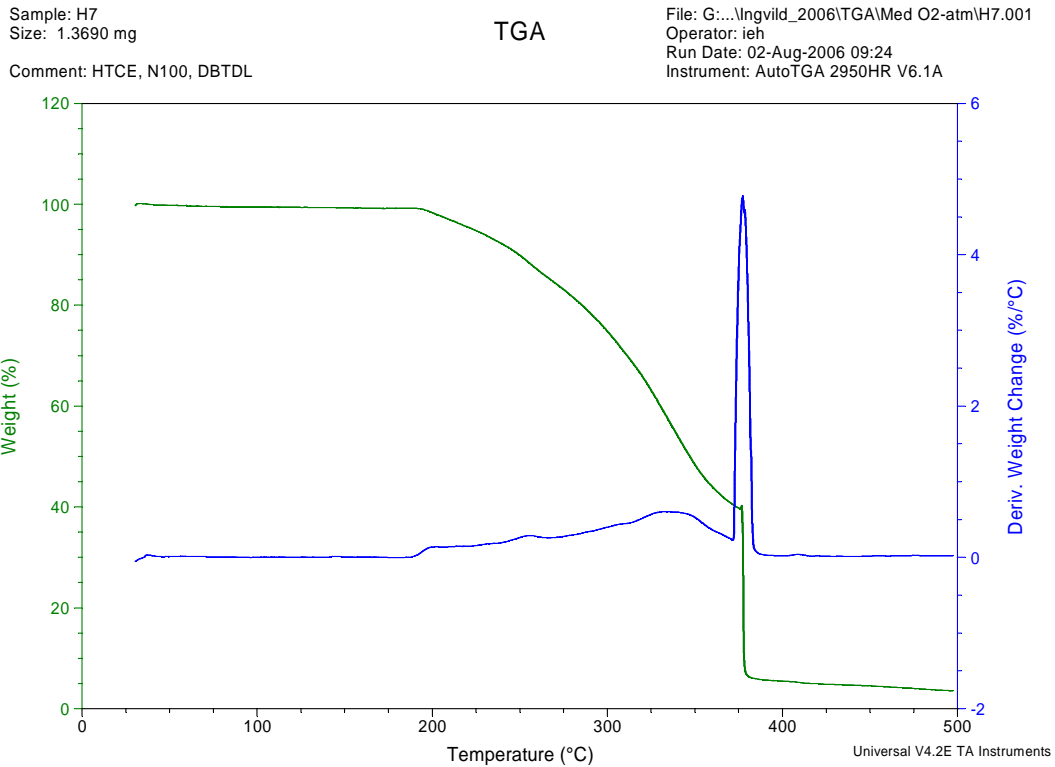
## A.3.2 Oksygenatmosfære (TGA)



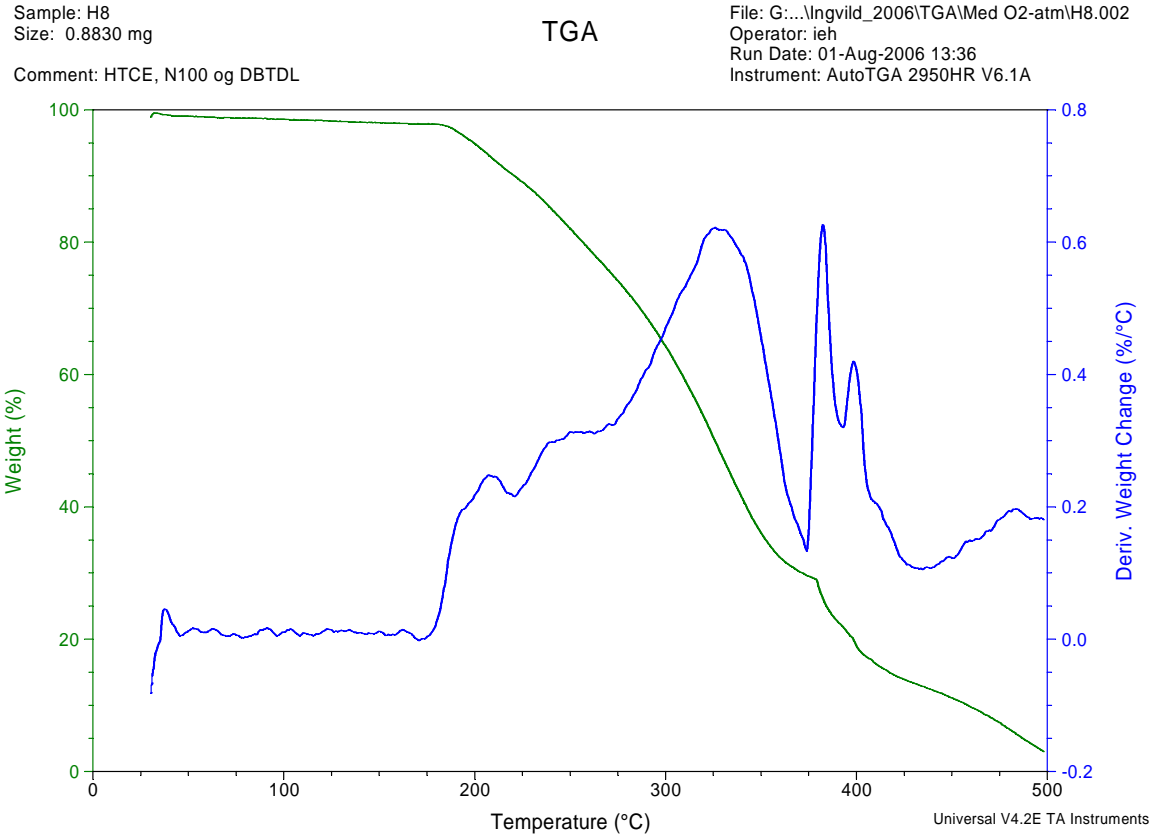
Figur App. 27. TGA-kurve for H1 (oksygenatmosfære). 10 K/min



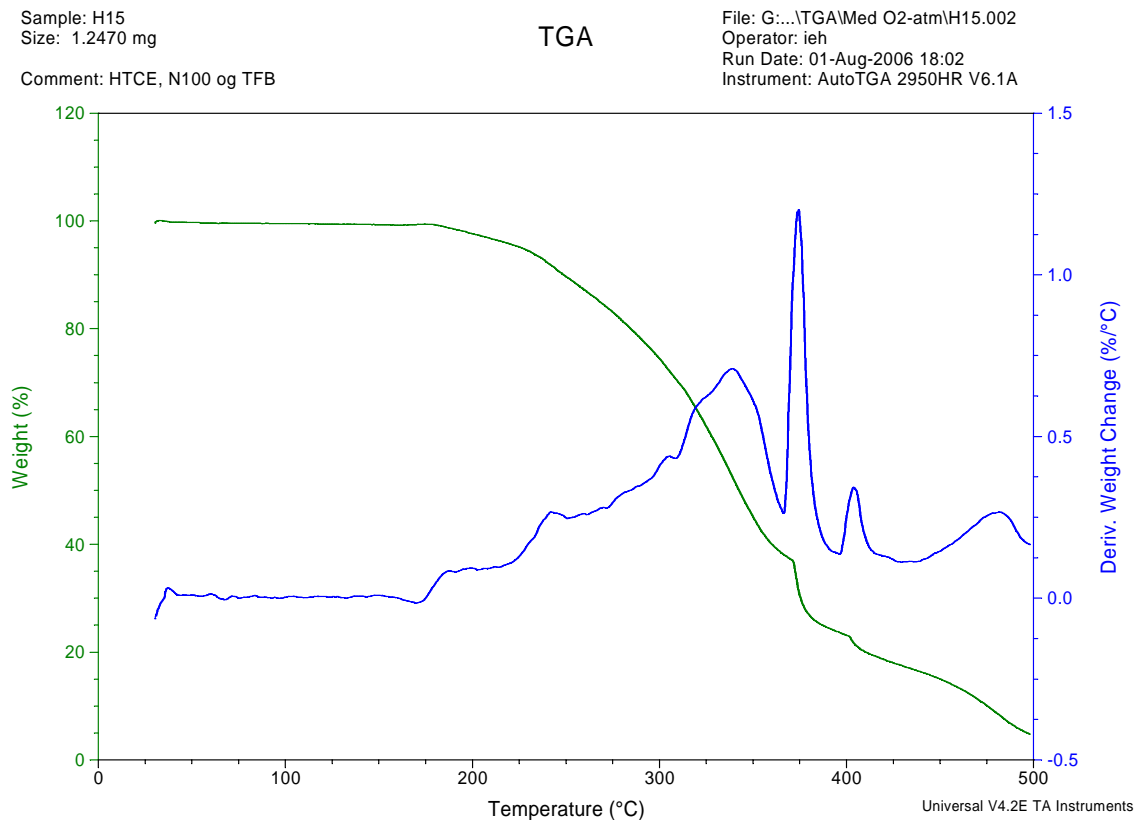
Figur App. 28. TGA-kurve for H2 (oksygenatmosfære). 10 K/min



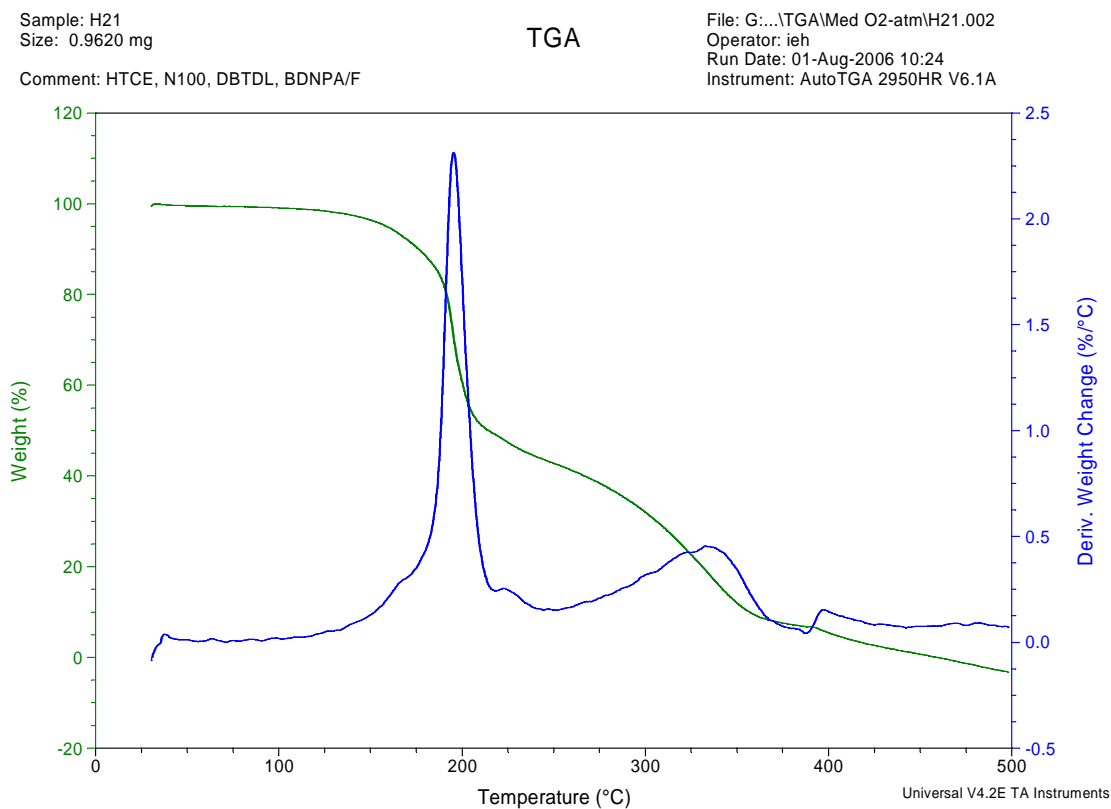
Figur App. 29. TGA-kurve for H7 (oksygenatmosfære). 10 K/min



Figur App. 30. TGA-kurve for H8 (oksygenatmosfære). 10 K/min



Figur App. 31. TGA-kurve for H15 (oksygenatmosfære). 10 K/min



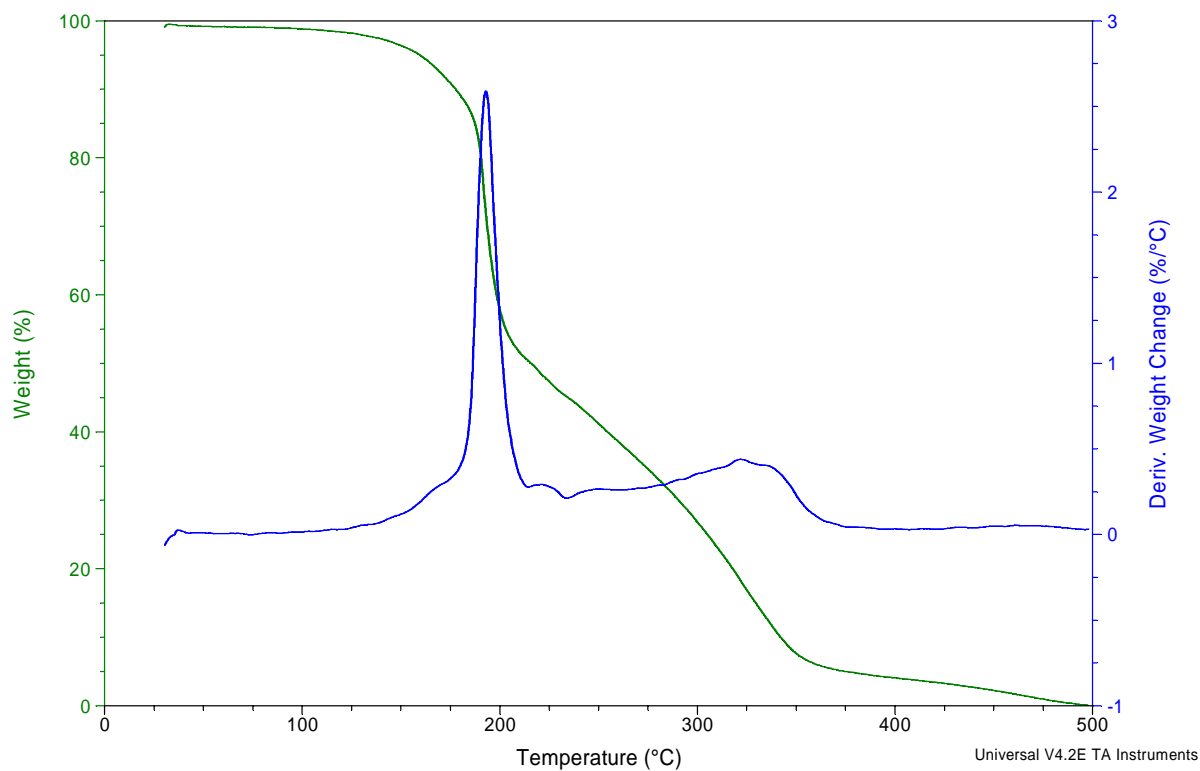
Figur App. 32. TGA-kurve for H21 (oksygenatmosfære). 10 K/min

Sample: H21  
Size: 1.2460 mg

TGA

File: G:\...TGA\Med O2-atm\H21.003  
Operator: ieh  
Run Date: 01-Aug-2006 19:35  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

Comment: HTCE, N100, DBTDL, BDNPA/F



Figur App. 33. TGA-kurve for H21 (oksygenatmosfære). 10 K/min

**Litteratur**

- (1) Weyland, H.H., Jones, M.L., Blue, D.R. and Smith, A.O.: Propellant development for insensitive munitions: IM testing.
- (2) Jones, M.L. and Tzeng, D.D. (2001): US Patent 6238499.
- (3) Unneberg, Erik (2006): Innledende arbeider med HTCE, FFI-NOTAT/06-02854, Ugradert
- (4) HANSEN Knut Magne, UNNEBERG Erik (2004): Termogravimetrisk og dynamisk mekanisk analyse av polymermatriser, FFI-RAPPORT/2003-02654, Ugradert