This article is available in PDF-format, in colour, at: www.wydawnictwa.ipo.waw.pl/materialy-wysokoenergetyczne.html

Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials, ***2017***, *9, 179 − 187; DOI: 10.22211/matwys/0152*
ISSN 2083-0165
Copyright 2017 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Praca doświadczalna / Research paper

Badania stałego heterogenicznego paliwa rakietowego zawierającego Butacen®
Studies under heterogeneous solid rocket propellant containing Butacene®

Rafał Bogusz,[1,*)] Bogdan Florczak,[1)] Wincenty Skupiński,[2)] Michał Chmielarek[2)]

1) Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, PL
2) Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, PL
**E-mail:* bogusz@ipo.waw.pl

Streszczenie: *W pracy przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości stałego heterogenicznego paliwa rakietowego (SHPR) na bazie kauczuku HTPB zawierającego Butacen®. Oba powyższe składniki SHPR zostały wykonane w kraju. W ramach prowadzonych prac wykonano serię paliw o zmiennej zawartości Butacenu® jako modyfikatora szybkości spalania w składzie paliwa w zakresie 1-4% wagowych. Dla uzyskanych próbek paliw oznaczono takie parametry jak twardość, wrażliwość na bodźce mechaniczne oraz kaloryczność. Wykorzystując laboratoryjny silnik rakietowy (LSR) dokonano spalenia uzyskanych paliw i wyznaczenia liniowej szybkości spalania w zakresie ciśnień 3-11 MPa. Ponadto dokonano analizy termicznej wpływu Butacenu® na proces rozkładu SHPR.*

Abstract*: The paper presents the results of studies of the properties of heterogeneous solid rocket propellant (HSPR) based on HTPB rubber containing Butacene®. Both of these HSPR ingredients were made domestically. As part of the work, a series of propellants with a variable content of Butacene®, as a combustion rate modifier in the range of 1-4%, were prepared. For these propellant samples, parameters such as hardness, mechanical sensitivity and calorific values were determined. Using a laboratory rocket motor (LRM), the propellants were combusted and the linear combustion rate determined at a pressure range of 3-11 MPa. In addition, the effect of Butacene® on the HSPR decomposition process was investigated by thermal analysis.*

Słowa kluczowe: *HTPB, stałe heterogeniczne paliwa rakietowe, Butacen®, laboratoryjny silnik rakietowy*
Keywords: *HTPB, heterogeneous solid rocket propellants, Butacene®, laboratory rocket motor*

1. Wprowadzenie

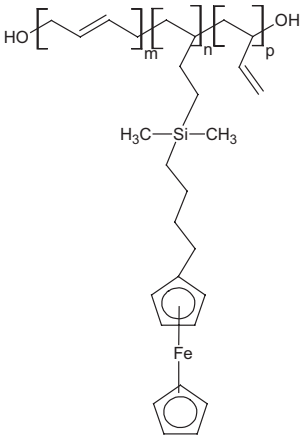
Technologia stałych heterogenicznych paliw rakietowych w znacznej większości przypadków opiera się na zastosowaniu „klasycznego” układu paliwowego w którego skład wchodzą syntetyczny kauczuk HTPB jako główny składnik lepiszcza, adypinian dioktylu (ADO) jako plastyfikator, chloran(VII) amonu (NA) jako utleniacz oraz pył aluminiowy (Al) jako składnik palny [1]. Zgodnie z literaturą prowadzone są prace nad nowymi energetycznymi składnikami lepiszcza takimi jak GAP czy poliNIMMO [2], jednakże wspomniany układ paliwowy na bazie kauczuku HTPB w dalszym ciągu jest poddawany modyfikacjom ze względu na szeroką kompatybilność HTPB ze stosowanymi w SHPR surowcami oraz dobre parametry mechaniczne paliw uzyskiwanych w tym układzie. Spośród powyższych modyfikacji można wyróżnić podstawowe grupy

prowadzonych prac ze względu na charakter stosowanych modyfikatorów tj. dodatki kruszących materiałów wybuchowych (RDX, HMX, FOX-7) [3, 4], spowalniaczy szybkości spalania (oksamid, biuret, chloran(VII) potasu) [5, 6] czy modyfikatorów szybkości spalania (katocen, chromit miedzi, nanotlenek żelaza [7-10]).
Z technologicznego punktu widzenia największy wpływ na parametry uzyskiwanych paliw posiadają modyfikatory szybkości spalania, które spośród wszystkich dodatków technologicznych cechują się najmniejszą zawartością procentową w składzie paliwa (tabela 1).

Tab. 1. Procentowy udział dodatków modyfikujących w składzie SHPR

Modyfikator	Średnia zawartość % w składzie paliwa
Kruszące MW	do 15
Spowalniacze szybkości spalania	do 10
Modyfikatory szybkości spalania	do 1

Wpływ modyfikatorów szybkości spalania na parametry, w tym przypadku na szybkości spalania uzyskiwanych paliw wynika z katalitycznego efektu jonów metali, wchodzących w skład modyfikatora na rozkład utleniacza zawartego w paliwie. W większości opisanych w literaturze przypadków modyfikatorami szybkości spalania są związki żelaza zarówno organiczne tj. ferrocen czy katocen jak i nieorganiczne tj. nanotlenek żelaza(III). Istotne jest aby w całej objętości paliwa modyfikator szybkości spalania był równomiernie rozprowadzony i zachowywał stałe stężenie w masie. Niestety w przypadku ferrocenu i jego pochodnych widoczny jest efekt migracji tych związków w paliwie [11, 12]. Rozwiązaniem powyższego problemu jest stosowanie Butacenu® [13], czyli ferrocenu pośrednio podstawionego do łańcucha HTPB (rys.1).
Celem poniższej pracy było zbadanie wybranych właściwości SHPR zawierającego Butacen®.



Rys. 1. Wzór strukturalny Butacenu®

2. Część doświadczalna

2.1. Badane materiały

2.1.1. Surowce

W celu wykonania stałych heterogenicznych paliw rakietowych wykorzystano następujące surowce: HTPB (prod. Ecoin, czysty), adypinian dioktylu - ADO (prod. Boryszew Erg SA, czysty), Butacen® (prod. IChP, czysty), pył aluminiowy (prod. Benda-Lutz Skawina sp. z o.o., czysty, 32 µm), chloran(VII) amonu (prod. Island Pyrochemical Industries – IPI, czysty, frakcje 200 µm oraz 50 µm), izocyjanian dimerylu (DDI) (prod. IPI, czysty).W uzyskanych paliwach wykorzystano HTPB oraz Butacen® produkcji krajowej.

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

2.1.2. Przygotowanie próbek

Zawiesiny paliwowe wykonano wykorzystując laboratoryjny mikser planetarny firmy NETZSCH. Proces formowania masy paliwowej prowadzono w temperaturze 65 °C zgodnie z procedurą formowania mas paliwowych stosowaną przez IPO [14]. Po wykonaniu zawiesiny paliwowej, masę paliwową odlano do form i pozostawiono na 7 dni do utwardzenia w cieplarce w temperaturze 65 °C. Składy uzyskanych paliw zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Składy uzyskanych paliw

Składniki	Skład paliwo [%]			
	P1	P2	P3	P4
HTPB	10,17	10,17	10,17	10,17
Butacen®	-	1,00	2,00	4,00
ADO	2,11	2,11	2,11	2,11
Al	16,00	16,00	16,00	16,00
NA	70,00	70,00	70,00	70,00
DDI	1,82	1,82	1,82	1,82

2.2. Metody badań

W celu wyznaczenia izochorycznego ciepła spalania (kaloryczności) wykorzystano adiabatyczny kalorymetr IKA C 4000F z dedykowaną bombą kalorymetryczną. Stałą kalorymetru wyznaczono wykorzystując proch wzorcowy o kaloryczności równej 4922 J/g. Uzyskane wyniki są średnią arytmetyczną z dwóch pomiarów różniących się między sobą o maksymalnie 25 J/g. Naważka próbki wynosiła 5,8 g.
Wrażliwości na bodźce mechaniczne uzyskanych paliw zostały wyznaczone poprzez wykorzystanie standardowego młota Kast'a oraz aparatu Peters'a opisanych w [15].
Twardość uzyskanych paliw wyznaczono wykorzystując twardościomierz Zwick/Roell HPE typ A wyskalowany w skali Shore A. Pomiar polegał na rejestracji cyfrowej, wartości wnikania wgłębnika aparatu w płaską powierzchnię paliwa w czasie 3 s, pod naciskiem 12,5 N, bezpośrednio przeliczanej na °Sh A. Przedstawione wartości są średnią arytmetyczną wyznaczaną z 6 pomiarów.
Temperatura rozkładu uzyskanych paliw była oznaczana z wykorzystaniem trzech niezależnych metod: analizy DTA, analizy DSC/TG oraz poprzez pomiar ogrzewania próbek w stopie Wood'a opisanym w [16, 17]. Aparat NETZSCH STA 449F1 z termowagą został wykorzystany do przeprowadzenia analizy DSC/TG. Pomiar prowadzono w zakresie temperatur od 40 °C do 450 °C w atmosferze gazu obojętnego (N), natomiast masa próbki wynosiła 0,8-1,1 mg. Różnicową analizę termiczną – DTA, przeprowadzono wykorzystując aparat OZM Research DTA 551-Rez. Pomiar prowadzono w zakresie temperatur od 30 °C do 450 °C, bez przepływu gazu, natomiast masa próbki wynosiła 30-40 mg.
Badania balistyczne uzyskanych paliw przeprowadzono w laboratoryjnym silniku rakietowym – LSR, opisanym w [18, 19]. Prostopadłościenne próbki paliw o wymiarach 10 cm x 5 cm x 2,5 cm spalano w temperaturze pokojowej z zastosowaniem dyszy o średnicy krytycznej 7 mm. Dla każdego paliwa wykonywano spalanie jednej próbki paliwa.

3. Wyniki i dyskusja wyników

3.1. Kaloryczność, twardość, wrażliwość na bodźce mechaniczne

Uzyskane wartości kaloryczności, twardości oraz wrażliwości na tarcie i uderzenie badanych paliw zestawiono w tabeli 3.

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

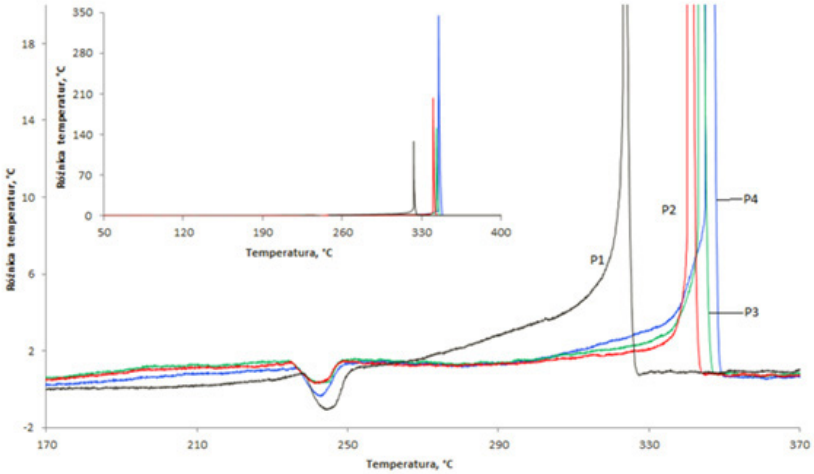
Tab. 3. Właściwości uzyskanych paliw

Parametr	P1	P2	P3	P4
Kaloryczność [J/g]	6626	6543	6517	6583
Twardość [°Sh A]	68	66	66	66
Wrażliwość na tarcie [N]	80	120	120	160
Wrażliwość na uderzenie [J]	15	7,5	7,5	5

Na podstawie uzyskanych wyników kaloryczności badanych paliw można stwierdzić że wszystkie otrzymane paliwa charakteryzują się wysoką kalorycznością powyżej 6500 J/g. Dodatek Butacenu® do składu paliwa powoduje nieznaczny, bezkorelacyjny spadek tego parametru o maksymalnie 1,7% w stosunku do kompozycji P1. W przypadku oznaczenia twardości stwierdzono minimalny spadek twardości uzyskanych paliw zawierających Butacen® o 2 °Sh A w stosunku do kompozycji P1. Wraz ze wzrastającą zawartością Butacenu® w składzie paliwa stwierdzono spadek wrażliwości na tarcie oraz wzrost wrażliwości na uderzenie uzyskiwanych paliw w stosunku do kompozycji P1.

3.2. Analiza termiczna

Na rysunku 2 zestawiono krzywe DTA uzyskanych paliw. Natomiast w tabeli 3 zestawiono punkty charakterystyczne pików rozkładu uzyskanych poprzez analizę DTA, zestawionych z wartościami temperatury rozkładu uzyskanymi metodą ogrzewania próbek w stopie Wood'a.



Rys. 2. Krzywe DTA uzyskanych paliw

Na podstawie uzyskanych krzywych DTA można stwierdzić, że paliwa zawierające Butacen® charakteryzują się lepszą termostabilnością niż paliwo P1. Ponadto widoczny jest spadek wartości temperatury rozkładu wraz ze wzrastającą zawartością Butacenu® w składzie paliwa.

Analizując dane zawarte w tabeli 4 można wnioskować, że widoczna jest różnica między temperaturami rozkładu uzyskiwanymi za pomocą ogrzewania próbek w stopie Wood'a a analizą DTA. Temperatury rozkładu oznaczane metodą ogrzewania próbek w stopie Wood'a charakteryzują się niższymi o około 40 °C wartościami od temperatur rozkładu (onset) uzyskiwanych w przypadku analizy DTA. Zjawisko to wynika z masy zastosowanych w obu metodach próbek. W przypadku analizy DTA energia w trakcie przemiany egzotermicznej wydzielana z próbki o masie 30-40 mg nie jest w stanie zainicjować rozkładu całej próbki w początkowym

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

etapie rozkładu ze względu na wymianę ciepła z otoczeniem. Natomiast w przypadku ogrzewania próbek w stopie Wood'a energia wydzielana w tracie tej samej przemiany z próbki o masie 500 mg jest w stanie zainicjować pełny rozkład próbki we wstępnym etapie rozkładu. W związku z powyższym temperatura rozkładu uzyskiwana tą metodą będzie wiążąca ze względów bezpieczeństwa. Analogiczna sytuacja będzie miała miejsce w stosunku do analizy DSC.

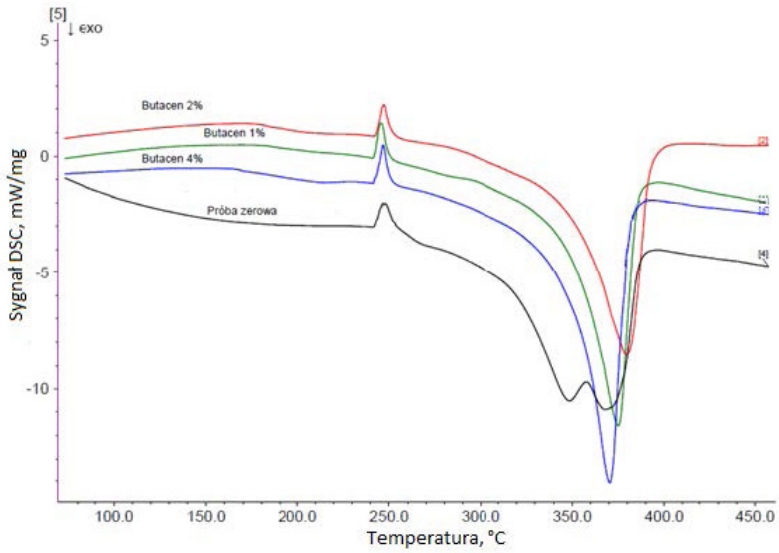
Tab. 4. Temperatura rozkładu oznaczona metodami DTA i ogrzewania w stopie Wood'a

Próba	Stop Wood'a [°C]	DTA [°C]			
		Start	Onset	Max	Koniec
P1	287,8	252,7	322,8	323,2	328,1
P2	305,0	296,6	344,9	345,1	355,1
P3	307,0	309,0	342,9	343,1	348,9
P4	306,0	305,2	340,0	340,2	345,6

Na rysunku 3 zestawiono krzywe DSC uzyskanych paliw, natomiast w tabeli 5 przedstawiono punkty charakterystyczne powyższych krzywych.

Tab. 5. Punkty charakterystyczne krzywych DSC badanych paliw

Paliwo	NA [°C]	Onset [°C]	Max [°C]
P1	242,2	318,5	368,0
P2	246,3	351,8	374,8
P3	243,1	351,4	375,1
P4	242,7	351,1	370,4



Rys. 3. Krzywe DSC badanych paliw

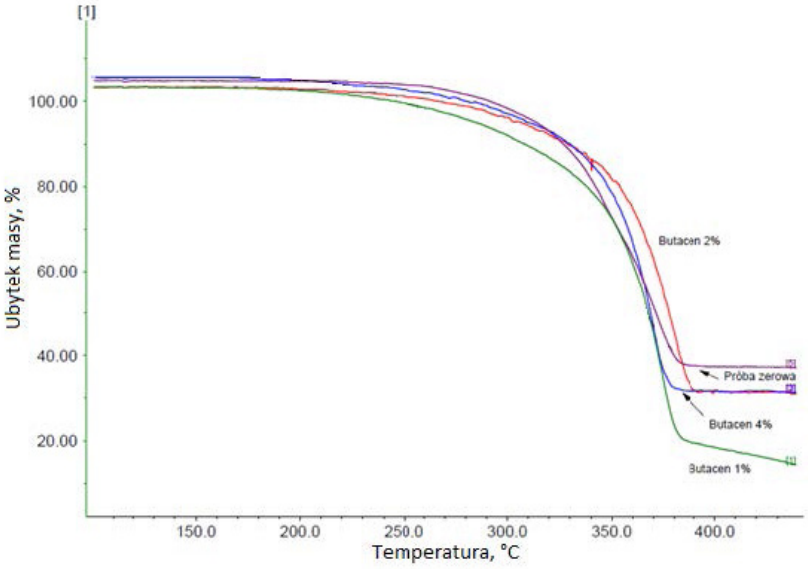
Na podstawie uzyskanych danych można potwierdzić uzyskaną na drodze analizy DTA korelację świadczącą o tym, że paliwa zawierające w składzie Butacen® charakteryzują się lepszą termostabilnością w stosunku do paliwa P1 oraz, że temperatura rozkładu maleje wraz ze wzrostem zawartości Butacenu® w składzie paliwa. Analogiczną zależność można stwierdzić w przypadku przemiany polimorficznej chloranu(VII) amonu

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

reprezentowanej przez pik w temperaturze około 242 °C. Ponadto w przypadku paliw zawierających Butacen® widoczna jest monoetapowość rozkładu uzyskiwanych paliw w stosunku do dwóch etapów w przypadku paliwa P1. Także w przypadku paliw zawierających Butacen® w składzie widoczny jest większy ubytek w trakcie rozkładu w stosunku do paliwa P1, przedstawiony na krzywych TG (rys. 4) oraz w tabeli 6.

Tab. 6. Ubytek masy w trakcie rozkładu badanych paliw

Paliwo	Ubytek masy [%]
P1	67,65
P2	88,40
P3	71,77
P4	74,08



Rys. 4. Krzywe TG badanych paliw

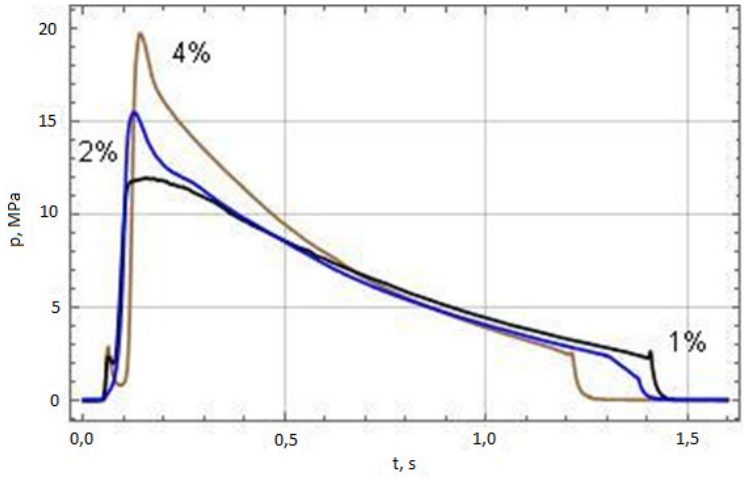
3.3. Badania balistyczne

Krzywe *p=f(t)* zarejestrowane podczas spalania badanych paliw zestawiono na rysunku 5, natomiast w tabeli 7 zestawiono czas pracy laboratoryjnego silnika rakietowego oraz maksymalne ciśnienie gazów w komorze spalania dla poszczególnych paliw. W związku z awarią aparatury rejestrującej prezentowane są tylko krzywe dla paliw P2-P4.

Tab. 7. Czas pracy silnika oraz p_{max} uzyskanych paliw.

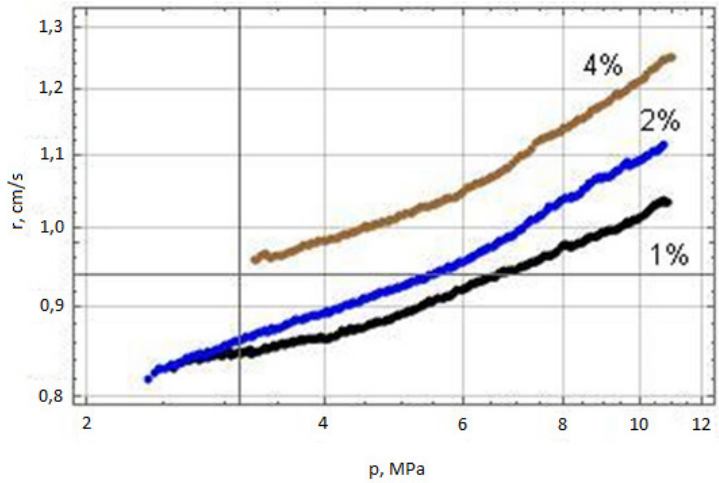
Paliwo	P_{max}[MPa]	t [s]
P2	11,9	1,34
P3	15,5	1,30
P4	19,8	1,22

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland



Rys. 5. Charakterystyki *p=f(t)* badanych paliw

Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że paliwo P4 zawierające 4% Butacenu® charakteryzuje się o 66% wyższym maksymalnym ciśnieniem pracy w stosunku do paliwa P2 Butacenu®. Dodatkowo widoczne jest skrócenie czasu pracy silnika wraz ze wzrastającą zawartością Butacenu® w składzie paliwa.
Zgodnie z założoną metodologią [18, 19] uzyskane charakterystyki *p=f(t)* zostały przeliczone w programie Wolfram Mathematica® 10 w celu uzyskania zależności *r=f(p)*. Uzyskane charakterystyki *r=f(p)* zostały przedstawione na rysunku 6, natomiast wartości liniowej szybkości spalania dla wybranych ciśnień pracy silnika zestawiono w tabeli 8.



Rys. 6. Zależności *r=f(p)* badanych paliw

Na podstawie uzyskanych danych widoczny jest katalityczny wpływ Butacenu® na liniową szybkość spalania uzyskiwanych paliw. Liniowa szybkość spalania wzrasta we wszystkich wybranych zakresach pracy wraz z zawartością Butacenu® w składzie paliwa do około 20% dla paliwa P4, w stosunku do paliwa P2 przy ciśnieniach pracy 9 MPa i 11 MPa.

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Tab. 8. Liniowa szybkość spalania badanych paliw

Próbka	Szybkość spalania [mm/s]		
	7 MPa	9 MPa	11 MPa
P2	9,5	10,0	10,4
P3	10,0	10,7	11,2
P4	11,0	12,0	12,5

4. Podsumowanie

Na drodze prowadzonych badań uzyskano serię paliw o zmiennej zawartości Butacenu® w zakresie 0-4%. Uzyskane paliwa cechowały się wysoką kalorycznością powyżej 6517 J/g. Jednakże zastosowanie Butacenu® w składzie paliwa powodowało nieznaczny spadek kaloryczności uzyskiwanych paliw o około 2% w przypadku paliwa P3, w stosunku do paliwa P1 nie zawierającego Butacenu®. Ponadto uzyskane paliwa charakteryzowały się zbliżoną twardością oraz bardzo dobrą lejnością w trakcie procesu formowania.

Wraz ze wzrastającą zawartością Butacenu® w masie paliwowej zaobserwowano:

a) wzrost maksymalnego ciśnienia w trakcie spalania w LSR,
b) wzrost szybkości spalania o około 20% przy ciśnieniu 11 MPa dla paliwa P4 w stosunku do paliwa P2,
c) spadek temperatury rozkładu, jednakże parametr ten pozostawał wyższy niż w przypadku kompozycji bazowej,
d) wzrost wrażliwości na uderzenie,
e) spadek wrażliwości na tarcie.

Przeprowadzone badania potwierdzają możliwość zastosowania HTPB produkcji krajowej w miejsce HTPB sprowadzanego z zagranicy co znacząco może się przyczynić do rozszerzenia krajowej bazy surowcowej.

Literatura

[1] Kubota Naminosuke. 2007. *Propellants and explosives: thermochemical aspects of combustion.* Weinheim : Wiley.
[2] Davenas Alain. 1993. *Solid rocket propulsion technology*. Oxford : Pergamon Press.
[3] Abd-Elghany Mohamed, Elbeih Ahmed, Hassanein Saeed. 2016. Thermal Behavior and Decomposition Kinetics of RDX and RDX/HTPB Composition Using Various Techniques and Methods. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 13 (3): 714-735.
[4] Florczak Bogdan. 2008. Investigation of an Aluminized Binder/AP Composite Propellant Containing FOX-7. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 5 (3-4): 65-75.
[5] Jain Sunil, Mehilal, Singh Praveen Prakash, Bhattacharya Bikash. 2016. Evaluation of Potassium Perchlorate as a Burning Rate Modifier in Composite Propellant Formulations. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 13 (1): 231-245
[6] Dey Aadhijit, Ghorpade Vishwas Govindrao, Kumar Arvind, Gupta Manoj. 2014. Biuret: a Potential Burning Rate Suppressant in Ammonium Chlorate(VII) Based composite Propellants. *Cent. Eur. J. Energ. Mater*. 11 (1): 3-14.
[7] Styborski Jeremy A., Scorza Matthew J., Smith Melissa N., Oehlschlaege Matthew A. 2015. Iron nanoparticles additives as burning rate enhancers in AP/HTPB composite propellants. *Propellants Explos. Pyrotech.* 40 (2): 253-299.
[8] Florczak Bogdan, Cudziło Stanisław. 2009. Katalityczny efekt nanocząstek Fe_2O_3 na spalanie heterogenicznego stałego paliwa rakietowego PBAN/NH_4ClO_4/HMX/Al. *Biuletyn WAT* 58 (4): 187-195.
[9] Patil Prajakta R., Krishnamurthy V.N., Joshi Satyawati S. 2006. Differential scanning calorimetric study of HTPB based composite propellants in presence of nano ferric oxide. *Propellants Explos. Pyrotech.* 31 (6): 442-446.
[10] Kai-Tai Lu, Tsung-Mao Yang, Jin-Shuh Li, Tsao-Fa Yeh. 2012. Study on the Burning Characteristics

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

of AP/Al/HTPB Composite Solid Propellant Containing Nano-Sized Ferric Oxide Powder. *Combustion Science and Technology* 184 (12): 2100-2116.

[11] Gotzmer C. (Jr.), Cziesla J.M. 1979. *Non-migrating ferrocene containing solid propellant binder.* Patent USA 4168362 A.

[12] Gore G.M., Tipare K.R., Bhatewara R.G., Prasad U.S., Gupta M., Mane S.R. 1999. Evaluation of ferrocene derivatives as burn rate modifiers in AP/HTPB- based composite propellants. *Defence Science Journal* 49 (2): 151-185.

[13] Ghosh Kavita, Behera Sitakant, Kumar Amit, Padale Balloo Gangaram, Deshpande Dilip Gopalrao, Kumar Arvind, Gupta Manoj. 2014. Studies on Aluminized, High Burning Rate, Butacene® Based, Composite Propellants. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 11 (3): 323-333.

[14] Bogusz Rafał, Magnuszewska Paulina, Florczak Bogdan, Maranda Andrzej, Drożdżewska Katarzyna. 2016. Studies of the Influence of Nano Iron(III) Oxide on Selected Properties of Solid Heterogeneous Propellants Based on HTPB. *Cent. Eur. J. Energ. Mater*. 13 (4): 1051-1063.

[15] Florczak Bogdan, Sałaciński Tomasz, Maranda Andrzej, Sitkiewicz-Wołodko Ramona. 2013. Badanie wrażliwości dwubazowych stałych paliw homogenicznych. *Przem. Chem*. 92 (8): 1464-1471.

[16] Suceska Muhamed. 1995. *Test Method for Explosives.* New York: Springer-Verlag.

[17] BN-76/6091-08. *Materiały górnicze. Oznaczanie temperatury rozkładu*.

[18] Florczak Bogdan, Bogusz Rafał, Skupiński Wincenty, Chmielarek Michał. 2015. Study of the effect of nitrated hydroxy-terminated polybutadiene (NHTPB) content on the properties of heterogeneous rocket propellant. *Cent. Eur. J. Energ. Mater*. 12 (4): 841-854.

[19] Florczak Bogdan, Białek Marek, Cholewiak Andrzej. 2014, Determination of the Internal Ballistic Properties of Solid Heterogeneous Rocket Propellants. *Cent. Eur. J. Energ. Mater*. 11 (4): 589-601.

Received: September 4, 2017
Accepted: December 19, 2017
Published: December 28, 2017

Copyright © 2017 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland