

Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials, 2018, 10, 30 – 45; DOI: 10.22211/matwys/0168
ISSN 2083-0165

Copyright 2018 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Article is available under the Creative Commons Attribution-Noncommercial-NoDerivs 3.0 license CC BY-NC-ND 3.0.

Praca doświadczalna / Research paper

Main part of this analysis was presented at the 15th International Conference IPOEX2018, Ustroń Zawodzie June 11-13, 2018 Poland.

Modyfikowanie HTPB (α,ω -dihydroksypolibutadienu) w reakcjach estryfikacji, silanizacji, epoksydacji i uwodornienia **Modification of HTPB (α,ω -dihydroxypolibutadiene) by esterification, silanization, epoxidation and hydrogenation**

Michał Chmielarek^{01,*}, Paweł Maksimowski⁰², Tomasz Golofit⁰³, Katarzyna Cieślak⁰⁴, Wojciech Pawłowski⁰⁵, Waldemar Tomaszewski⁰⁶

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, PL

O - <https://orcid.org/>: 1) 0000-0002-2091-4120; 2) 0000-0003-0945-714; 3) 0000-0001-7594-1145;

4) 0000-0002-5418-5763; 5) 0000-0003-4375-6695; 6) 0000-0002-2275-2479

*E-mail: mchmielarek@ch.pw.edu.pl

Streszczenie: α,ω -Dihydroksypolibutadien (HTPB) jest cennym komonomerem do otrzymywania poliuretanów. Dzięki swoim specyficznym właściwościom, nadaje tym tworzywom mrozoodporność i świetne właściwości mechaniczne, szczególnie w niskich temperaturach. Tak otrzymywane poliuretany znajdują zastosowanie w produkcji stałych paliw raketowych używanych w napędach raket kosmicznych i wojskowych, a także są podstawą mrozoodpornych klejów i lepiszcz oraz materiałów izolacyjnych. Współczesne badania nad doбором lepiszcza wskazują na zastosowanie polimerów wysokoenergetycznych lub modyfikacji dotychczas stosowanych polimerów polepszających ich właściwości. W nowoczesnych raketowych materiałach pędnych polimerowe lepiszcze, może zostać zastąpione odpowiednim wysokoenergetycznym związkiem chemicznym, czyli polimerem z wbudowanymi grupami energetycznymi, takimi jak azydkowa lub nitrowa.

W prezentowanym artykule przedstawione zostaną wyniki badań nad takimi sposobami modyfikacji HTPB, które zapewnią jego rozszerzoną aplikację.

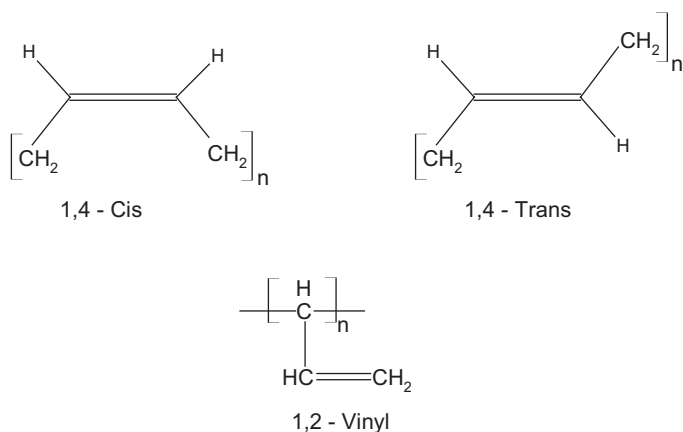
Abstract: HTPB is a valuable comonomer for the preparation of polyurethanes. Thanks to its specific properties, it gives these materials frost resistance and excellent mechanical properties, especially at low temperatures. The polyurethanes thus obtained are used in the production of propellants used in space and military rocket propulsion, and are the basis for frost-resistant adhesives and insulating materials. Research on the selection of binder indicates the use of high energy polymers or modifications of previously used polymers improving their properties. The results of research on ways of changing the properties of HTPB through its modification and thus an increase of application possibilities will be presented.

Słowa kluczowe: α,ω -dihydroksypolibutadienu, HTPB, modyfikacje HTPB, pochodne HTPB

Keywords: hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB, modification of HTPB, HTPB derivatives

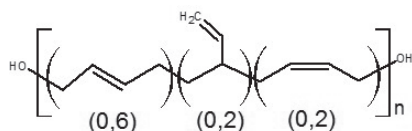
1. Wstęp

Polibutadien zakończony grupami hydroksylowym (HTPB) dzięki swoim właściwościom znajduje szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle kosmicznym, zbrojeniowym, jak i cywilnym. W przemyśle cywilnym wykorzystywany jest w produkcji różnego rodzaju klejów, powłok lakierniczych szczególnie w wyrobach stosowanych w niskich temperaturach oraz piłek golfowych, piłek tenisowych itp. [1]. HTPB w przemyśle zbrojeniowym stosowany jest jako: składnik heterogenicznych paliw raketowych [2], składnik plastycznych materiałów wybuchowych oraz jako flegmatyzator składników tych materiałów. Jest płynnym polimerem o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej (M_n w zakresie od 1500 g/mol do 10000 g/mol). Łańcuch polibutadienowy może składać się z trzech rodzajów merów: 1,4-*trans*, 1,4-*cis* oraz 1,2-*vinyl* [3]. Budowa łańcucha polibutadienowego (zawartość poszczególnych merów) oraz zakończenie grupami hydroksylowymi nadaje mu specyficznych i unikalnych właściwości. HTPB ceniony jest za właściwości hydrofobowe, odporność na wodne roztwory kwasów i zasad, właściwości adhezyjne do różnego rodzaju powierzchni oraz za właściwości izolacyjne. Główną zaletą HTPB jest jego niska temperatura zeszklenia (około $-75\text{ }^\circ\text{C}$) mająca wpływ na doskonałe właściwości mechaniczne w niskich temperaturach wytworzonych z niego poliuretanów. Podstawowym zastosowaniem HTPB jest jego użycie do wytwarzania poliuretanów (PU) w reakcji z diizocyjanianami. Typowe gatunki handlowe HTPB zawierają około 20% meru 1,4-*cis*, 60% meru 1,4-*trans* i 20% 1,2-*vinyl*.



Rys. 1. Izomery występujące w łańcuchu polibutadienowym

Bloki merów 1,4-*cis* zapewniają otrzymywanym z HTPB poliuretanom elastyczność i wytrzymałość na rozciąganie oraz niską temperaturę zeszklenia $T_g = -45\text{ }^\circ\text{C}$, bloki 1,4-*trans* zapewniają odporność na bodźce mechaniczne, zaś bloki 1,2-*vinyl* zapewniają relatywnie wysoką adhezyjność tworzywa. Zawartość izomeru 1,2-*vinyl* wpływa na lepkość samego HTPB. Na rys. 2 przedstawiono strukturę typowego handlowego gatunku HTPB.



Rys. 2. Struktura typowego handlowego gatunku HTPB

Dostępne na rynku polimery handlowe różnią się między sobą przede wszystkim ilością grup $-\text{OH}$ oraz lepkością. Tabela 1 przedstawia dostępne na rynku typowe gatunki handlowe HTPB stosowane w przemyśle zbrojeniowym (R-45M) i przemyśle cywilnym (R-45HTLO).

Tab. 1. Właściwości popularnych gatunków handlowych HTPB [4-6]

Parametr	Wymiar	R-45HTLO	R-45M
Liczba hydroksylowa	meq/g	0,84	0,72
Liczbowa średnia masa molowa, M_n	g/mol	4046	4700
Wagowo średnia masa molowa, M_w	g/mol	8189	11750
Polidispersja, D	-	2,01	2,5
Lepkość (23 °C, Brookfield)	mPa·s	8000	7000
Temperatura zeszklenia, T_g (DSC)	°C	-75	-76

Gatunek R-45M ma nieznacznie większą masę cząsteczkową niż gatunek R-45HTLO. Gatunek R-45HTLO ma więcej grup OH/g polimeru niż R-45M, różnica ta wynika z mniejszej masy cząsteczkowej lub większej ilości niskocząsteczkowych polioli. Typowym gatunkiem handlowym do zastosowania militarnego jest R-45M. Wszystkie właściwości polimeru mają znaczący wpływ na końcowe właściwości ziarna paliwa. HTPB o odpowiednio długich łańcuchach w reakcji z diizocyjanianami tworzy matrycę poliuretanową, wewnątrz której zdyspergowany jest utleniacz oraz dodatki. Niższa lepkości gatunku R-45M niż R-45HTLO oraz wyższa liczbowa średnia masa cząsteczkowa M_n pozwala na zastosowanie większej ilości wypełniaczy (składników stałych paliwa – utleniacza i dodatków) niż w przypadku zastosowania R-45HTLO. Wyższa masa cząsteczkowa gatunku R-45M i niższa zawartość grup –OH pozwalają na wytworzenie poliuretanu, w którym następuje bardzo dobre rozproszenie wypełniaczy oraz doskonała adhezja w stosunku do nich. Wartość liczby hydroksylowej gatunku R-45M pozwala na otrzymanie poliuretanu o właściwościach mechanicznych pożądanym w stałych heterogenicznych paliwach raketowych.

Poniżej zostaną przedstawione możliwe drogi modyfikacji chemicznej HTPB oraz możliwości aplikacyjne powstałych w wyniku modyfikacji pochodnych HTPB lub kopolimerów na bazie HTPB. Wyniki badań własnych nad pochodnymi o typowym zastosowaniu militarnym: HTPB z grupami nitrowymi (NHTPB [29]) i HTPB z pendantami ferrocenowymi (Butacen® [30]) przedstawiono w poprzednich pracach, zaś w przedstawianym artykule omówiono otrzymywanie zarówno samego HTPB, jak i jego pochodnych z grupami: karboksylowymi (CTPB), akloksysilanowymi, i epoksydowymi oraz otrzymywanie form uwodornionych HTPB. Dla każdej pochodnej przedstawione zostaną ich właściwości fizykochemiczne i aplikacyjne.

2. Otrzymywanie HTPB

HTPB można otrzymać poprzez kilka dróg polimeryzacji:

- inicjowanej związkami dilitoorganicznymi [7-9],
- inicjowanej rodnikami hydroksylowymi otrzymywanymi w termicznej dysocjacji nadtlenu wodoru [10, 11]
- inicjowanej rodnikami zawierającym grupy hydrolizowalne do grup hydroksylowych [12]
- wolnorodnikowej dienów z wykorzystaniem związków azowych, jako inicjatorów [13].

W zależności od sposobu otrzymywania α,ω -dihydroksypolibutadienu, czyli od rodzaju inicjatora, stosunku inicjator/monomer, rozpuszczalnika, temperatury polimeryzacji, ciśnienia i czasu reakcji polimeryzacji, otrzymuje się polimery o różnej masie cząsteczkowej i różnej polidispersji, różnych ilościach grup hydroksylowych w cząsteczce oraz ilościach poszczególnych izomerów 1,4-*cis*, 1,4-*trans* oraz 1,2-*vinyl* [10, 11].

Każda z przedstawionych metod otrzymywania α,ω -dihydroksypolibutadienu posiada zarówno wady jak i zalety. Do zalet polimeryzacji z użyciem związków litu lub związków azowych, jako inicjatorów należy zaliczyć niskie temperatury prowadzenia procesu oraz możliwość prowadzenia reakcji pod ciśnieniem atmosferycznym. Największą zaletą tych metod jest to, że otrzymywane są wyłącznie α,ω -dihydroksypolibutadieny. Niestety metody te mają także kilka wad. Etapy przygotowywania inicjatora, polimeryzacji butadienu oraz wprowadzania grup hydroksylowych do łańcucha polimeru są kosztowne i czasochłonne. Otrzymywany jest zanieczyszczony produkt, ale także i kłopotliwe ze względu na utylizację ścieki.

Do wad polimeryzacji z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, jako inicjatora, można zaliczyć dosyć wysoką temperaturę oraz wysokie ciśnienie podczas prowadzenia procesu. Wadą jest również „zanieczyszczenie”

produktu polihydroksypolibutadienami. Niekorzystne są właściwości substratów – nadtlenek wodoru o wysokim stężeniu oraz toksyczność i łatwopalność 1,3-butadienu. Natomiast koszty i dostępność tych substratów na polskim rynku są zaletą tej metody. Stosowane są tanie i ogólnodostępne rozpuszczalniki, takie jak 2-propanol i etanol. Również wydajność godzinowa tej metody jest o wiele wyższa. Czynniki ekonomiczne (dostępność, cena surowców) oraz zakładane właściwości otrzymywanego produktu decydują o tym, że najczęściej HTPB produkowany jest na skalę przemysłową poprzez reakcję polimeryzacji 1,3-butadienu wykorzystującą nadtlenek wodoru.

3. Drogi modyfikacji HTPB

Polibutadien zakończony grupami OH może ulegać szeregom reakcji prowadzącym do otrzymywania pochodnych o nowych właściwościach i zastosowaniu. HTPB ma grupy funkcyjne, które mogą służyć do jego chemicznej modyfikacji. W łańcuchu polibutadienowym są to wiązania podwójne C=C, a drugą grupą funkcyjną jest grupa –OH umiejscowiona na końcach łańcucha. Wiązanie C=C ulega takim reakcjom jak utlenienie, czy redukcja. Grupa –OH ulega reakcjom takim jak alkohole, np. z bezwodnikami, kwasami lub chlorkami kwasowymi, izocyjanianami. Reakcja z bezwodnikami kwasowymi, kwasami lub chlorkami kwasowymi prowadzi do utworzenia wiązania estrowego [5, 14, 15]. Te dwie drogi modyfikacji HTPB pozwalają na otrzymanie wielu pochodnych o różnych właściwościach. W poniższej pracy zaprezentowane zostaną badania własne przeprowadzone nad syntezą pochodnych HTPB, które z powodzeniem mogą uzupełnić lub zastąpić obecnie stosowaną gamę polimerów. Badania dotyczyły pochodnych, które można otrzymać z wykorzystaniem ogólnie dostępnych surowców. Dzięki takiemu podejściu do syntezy zmiana i rozszerzenie właściwości HTPB nie będzie wymagało dużego nakładu czasu, finansów i energii. Takie pochodne są obecnie bardzo pożądanym i poszukiwanym produktem.

3.1. Pochodne HTPB

3.1.1. CTPB

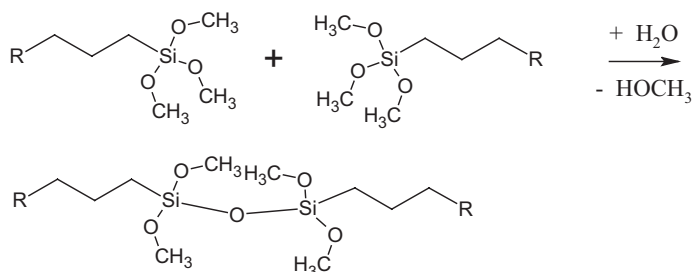
Grupy hydroksylowe umieszczone na końcu łańcucha polibutadienowego ulegają szeregu reakcjom z bezwodnikami np. w reakcji acetylacji z bezwodnikiem kwasowym, gdzie otrzymywany jest polibutadien zakończony grupami –O(CO)CH₃. W celu zamiany grupy funkcyjnej –OH na grupę karboksylową na skalę przemysłową przeprowadzana jest reakcja HTPB z bezwodnikiem maleinowym. Dostępne są produkty handlowe CTPB otrzymywane w wyniku tej reakcji. Produkt tej reakcji pod handlową nazwą Polybd® 45CT oferowany jest między innymi przez firmę Sartomer. Dostępna jest również pochodna oparta na Krasolu 2000 (HTPB z zawartością 65% izomeru 1,2-vinyl otrzymany metodą polimeryzacji anionowej) oferowana pod nazwą Polybd® 2000CT. Produkt oparty na polibutadienie zakończonym grupami karboksylowymi charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi, również w niskich temperaturach oraz posiada właściwości hydrofobowe [4].

3.1.2. Silanizowany HTPB

Poliuretany to polimery, których charakterystyczną cechą jest obecność w strukturze wiązań uretanowych powstających poprzez reakcję izocyjanianów z alkoholami. Dzięki swoim właściwościom znajdują one szerokie zastosowanie w produkcji pianek, elastomerów, klejów, włókien, farb oraz lakierów. Otrzymanie poliuretanów jest możliwe dzięki wysokiej, charakterystycznej reaktywności grup hydroksylowych, które wiążą się z izocyjanianami tworząc wiązania uretanowe.

Standardowe wykorzystanie HTPB, jako składnika klejów i powłok lakierniczych, wiąże się ze stosowaniem diizocyjanianów jako środków sieciujących polimer. Po wylaniu diolu i diizocyjanianu, reagujących w celu otrzymania lakieru, następuje częściowe wydzielanie do otoczenia diizocyjanianu, przez co użytkownik jest narażony na kontakt z tym wielce szkodliwym związkiem.

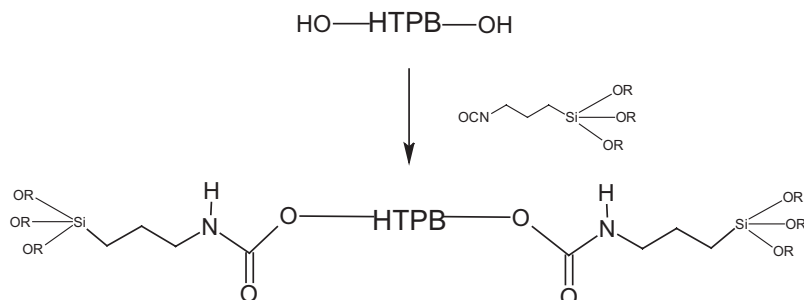
Rozwiązaniem tego problemu jest HTPB modyfikowany organofunkcyjnymi silanami posiadającymi ugrupowania O–R (R–CH₃ lub C₂H₅). Grupy te w kontakcie z parą wodną obecną w powietrzu tworzą mostki tlenowe –Si–O–Si– między łańcuchami (rys. 3). Takie sieciowanie zapewnia zwiększenie wytrzymałości mechanicznej, odporności chemicznej, połysku końcowego produktu. Użytkownik nie jest zaś narażony na działanie izocyjanianów, gdyż zamiast nich wydzielają się alkohole, które są mniej szkodliwe niż izocyjaniany [17].



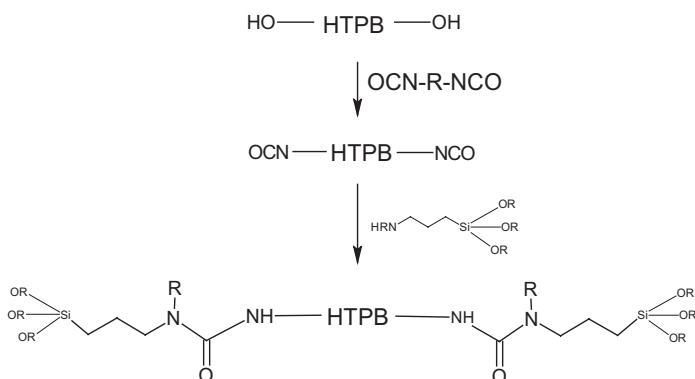
Rys. 3. Schemat reakcji ugrupowania –Si–O–R z H₂O

Izocyjaniosilany z łańcuchem propylenowym zostały wprowadzone do komercyjnego użytku przez firmę Wacker AG pod nazwą Geniosil®. Stosowanie takich silanów do wytwarzania silanizowanej pochodnej HTPB powoduje zwiększenie odporności na zarysowania, nietoksyczny sposób sieciowania oraz znaczne zmniejszenie czasu utwardzania [18]. Podstawnikami stosowanymi przy atomie krzemu są podstawniki metoksy, etoksy lub propoksy. Najkorzystniej jest stosować silan z podstawnikami etoksy, gdyż podczas procesu wytwarzania polimeru wydzielany jest etanol, który co prawda jest łatwopalny i toksyczny, jednak jest mniej toksyczny niż metanol i propanol.

Zaletą polimerów zakończonych grupami alkoksy-silanowymi jest mała toksyczność i duża odporność na korozję końcowych produktów. Pomimo wielu korzyści stosowania reakcji silanizowania, mają one również mankamenty. Główną wadą wszystkich procesów wytwarzania polimerów sieciowanych silanami jest to, że reakcje muszą być prowadzone w warunkach bezwodnych. W praktyce przemysłowej zapewnienie bezwodnych warunków prowadzenia reakcji wiąże się z dużym stopniem złożoności procesu, a co za tym idzie, dużymi kosztami wytwarzania [19]. Znane są dwie metody otrzymywania takich pochodnych. Pierwsza metoda (A) (rys. 4) to jednoetapowa reakcja diolu (HTPB) z silanem posiadającym grupę –NCO i grupy –OR, w wyniku której, powstaje polimer posiadający na swoich końcach ugrupowania –Si–(OR)_x. Metoda druga (B) (rys. 5) to dwuetapowa synteza. W pierwszym etapie, w reakcji diolu z nadmiarem diizocyjanianu, powstaje prepolimer, zakończony grupami –NCO, który w drugim etapie reaguje następnie z amino silanem posiadającym grupy –OR. Powstaje w ten sposób polimer zakończony też ugrupowaniami –Si–(OR)_x.



Rys. 4. Schemat otrzymywania polimeru zakończonego –Si–(OR)_x – metoda A



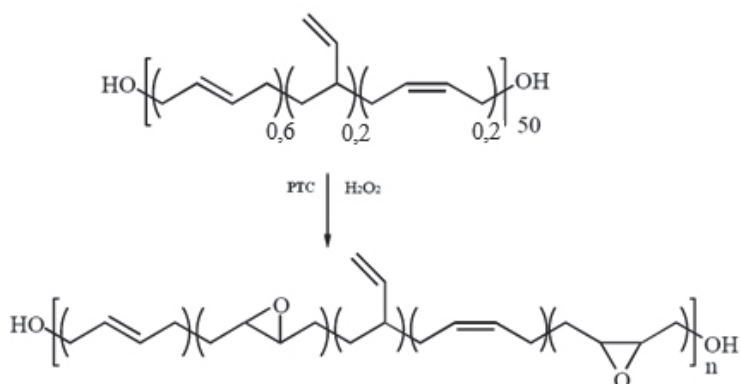
Rys. 5. Schemat otrzymywania polimeru zakończonego $-\text{Si}-(\text{OR})_x-$ metoda B

Katalizatorami stosowanymi w reakcjach silanizowania dioli są pochodne dialkilocyny(IV), kompleksy metali (chelaty i karboksylany), np. tytanu, cyrkonu, bizmutu, aminy i ich sole oraz inne katalizatory kwasowe i zasadowe. Przykładowe katalizatory to między innymi dilauryndibutylocynowy, dioctandibutylocynowy i oktanian cyny(II). Często wadą katalizatorów silanizowania jest udział w reakcji kondensacji silanów, np. toksyczne pochodne dialkilocyny(IV). Mniej toksyczne to pochodne (związki) i kompleksy metali: bizmutu, cynku lub trzeciorzędowych związków aminowych [19].

Tak otrzymane poliuretany mają szansę zastąpić aktualnie stosowane poliuretany otrzymywane w reakcji HTPB z diizocyjanianami, w której wiązanie uretanowe jest tworzone po wylaniu lakieru na podłoże. Stosowanie poliuretanów sieciowanych silanami jest mniej szkodliwe niż stosowanie poliuretanów otrzymanych z izocyjanianów. Poza tym, w metodzie dotychczasowej [20] izocyjaniany są wydzielane od razu, zaś w proponowanej, alkohole wydzielane są dopiero podczas reakcji sieciowania.

3.1.3. Epoksydowany HTPB

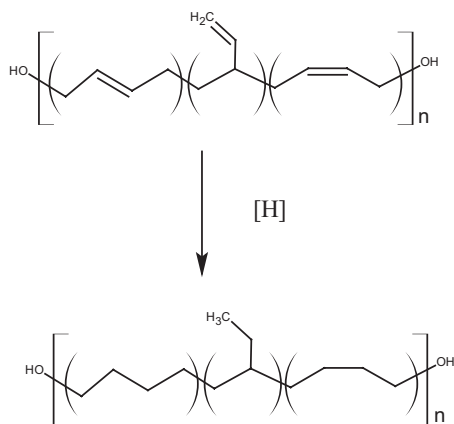
Inną pochodną HTPB o komercyjnym znaczeniu jest jego epoksydowana forma EHTPB. Jest ona często stosowana jako produkt przejściowy przy otrzymywaniu nitrowanej pochodnej HTPB (NHTPB), dlatego maksymalny stopień zepoksydowania powinien wynosić około 13%. Przedstawione w dalszej części pracy badania własne nastawione były na osiągnięcie takiego stopnia epoksydacji, jaki jest wymagany w kolejnym etapie otrzymywania NHTPB. Zgodnie z danymi literaturowymi, EHTPB można otrzymać w reakcji z nadkwasami w układzie: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ [21]. Reakcja epoksydacji w tym przypadku, ze względu na małą efektywność układu epoksydującego, prowadzi do epoksydacji $\sim 10\%$ wiązań podwójnych $\text{C}=\text{C}$. Znanymi są także inne układy epoksydujące zawierające tetraokswolframian(VI) sodu (Na_2WO_4), lub hetropolikwasy wolframowe, pozwalające uniknąć stosowania kłopotliwego ze względu na jego trudną utylizację kwasu octowego. Wobec tych stałych katalizatorów możliwe jest wprowadzanie grup epoksydowych z wydajnością do 60% [22]. Efektywne reakcje epoksydacji HTPB prowadzi się z użyciem katalizatora przeniesienia międzyfazowego, przy współudziale wielu substratów, np.: nadtlenu wodoru (rys. 6) lub kwasu *meta*-nadchlorobenzoesowego, jako utleniacza, oraz kwasu wolframowego lub jego soli metalicznych, kwasu ortofosforowego(V) lub jego soli metalicznych. Epoksydacja nienasyconego polimeru może przebiegać w temperaturze w zakresie od 0 °C do 100 °C. Korzystne jest prowadzenie reakcji w zakresie temperatur od pokojowej do 70 °C, gdyż powyżej tej temperatury może nastąpić samoistny rozkład nadtlenu wodoru. Reakcje przebiegają szybciej i wydajniej w wyższych zakresach temperatury [23]. Reakcja epoksydacji jest egzotermiczna i wymagana jest szczególna kontrola temperatury reakcji podczas dodawania nadtlenu. Reakcję można prowadzić w obecności rozpuszczalnika, zmniejsza się wtedy lepkość układu. Odpowiednim rozpuszczalnikiem może być: toluen, chlorobenzen, chloroform oraz chlorek metylenu.



Rys. 6. Schemat reakcji otrzymywania EHTPB

3.1.4. Uwodorniony HTPB

Ze względu na występowanie w łańcuchu polimeru wiązań podwójnych, HTPB staje się podatny na działanie czynników chemicznych i atmosferycznych. Zmniejszoną stabilność polimeru zaobserwowano w wyższych temperaturach lub pod wpływem promieniowania UV [4]. Aby wyeliminować lub w znacznym stopniu ograniczyć wpływ tych czynników niezbędne jest uwodornienie występujących w łańcuchu wiązań podwójnych (rys. 7). Wytworzony w ten sposób uwodorniony HTPB znajduje zastosowanie jako składnik chemo- i termoodpornych poliuretanów. Zachowana zostaje bardzo cenna właściwość HTPB, czyli elastyczność w niskich temperaturach.



Rys. 7. Schemat reakcji uwodornienia HTPB

Literatura przedstawia kilka rodzajów katalizatorów mogących brać udział w reakcji uwodornienia. W tego typu reakcjach zastosowanie znajdują między innymi: nikiel Raney'a [24]; katalizatory typu Zieglera-Natty [25] oraz katalizatory zawierające Pd lub Rh [26] osadzone na węglu aktywnym.

4. Badania własne

4.1. Surowce i metody analizy

W badaniach własnych stosowano następujące surowce: HTPB R-45HTLO (Cray Valley), Toluen (cz.d.a., Avantor), H_2O_2 (60% cz., Chempur), bezwodnik ftalowy (>99%, Sigma-Aldrich), bezwodnik

bursztynowy (do synt., Sigma-Aldrich), bezwodnik glutarowy (95%, Sigma-Aldrich), kwas octowy (80%, Avantor), Na_2WO_4 (>99%, Sigma-Aldrich), cykloeksan (cz., Avantor), chlorek metylenu (cz., Avantor), acetyloacetonian niklu (95%, Sigma-Aldrich), acetyloacetonian kobaltu (do synt., Sigma-Aldrich), 0,5%Pd/C (Rutgerswerke AG), 1%Pd/C (wykonany w lab.), H_2WO_4 (99%, Sigma-Aldrich), Aliquat 336 (Sigma-Aldrich). Analizy ^1H NMR wykonano aparatem Varian NMR System 500 MHz w temperaturze 25 °C, jako rozpuszczalnik stosowano CDCl_3 . Analizy FTIR wykonano aparatem ThermoScientificNicolet 6700 przy wykorzystaniu przystawki ATR.

4.2. Modyfikacja HTPB poprzez wykorzystanie grup –OH

4.2.1. CTPB

Jak wykazały reakcje bezwodnika maleinowego z HTPB reakcja ta nie zachodzi ze 100% wydajnością i końcowy produkt zawiera niewielki procent nieprzereagowanego HTPB. Jednak taki produkt jest z powodzeniem stosowany do otrzymywania odpowiednich poliesterów lub innych pochodnych wynikających z reakcji grup karboksylowych [27].

W ramach badań własnych przeprowadzono szereg eksperymentów badając reakcje HTPB z bezwodnikami innymi niż bezwodnik maleinowy. Istnieje szeroka gama bezwodników kwasowych, które mogą posłużyć do otrzymania estrów. Rodzaj użytego kwasu lub bezwodnika decyduje o późniejszych właściwościach mechanicznych wytworzonych poliesterów. Na ich elastyczność ma wpływ łańcuchowa budowa HTPB, zaś sztywne wiązania poliesterowe przeplatane są długimi elastycznymi łańcuchami polibutadienu. Obecnie wykorzystywane są diole (lub poliole) o krótkiej budowie łańcucha węglowego, dzięki czemu otrzymane poliestry mogą być kruche i twarde. Zastosowanie w syntezie CTPB bezwodników o różnej budowie poprawi właściwości mechaniczne oraz odporność na warunki atmosferyczne produktów końcowych opartych na wytworzonych polimerach [16, 28].

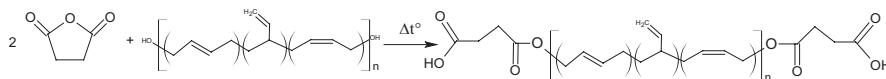
Przeprowadzono badania reakcji HTPB z bezwodnikami o różnej budowie. Bezwodniki te zawierały pierścieni aromatyczny, pierścieni alifatyczny lub łańcuch alifatyczny. Zbadano możliwość otrzymywania CTPB z wykorzystaniem bezwodnika bursztynowego, ftalowego i glutarowego. Obserwowano charakterystyczne sygnały pochodzące od zanikających grup –OH i powstających końcowych grup –COOH w polimerze. Reakcje prowadzono w atmosferze suchego argonu. Do trójzcyjnej kolby kulistej odważano 30 g osuszonego HTPB, a następnie podgrzewano go przy pomocy łaźni olejowej grzanej do zadanej temperatury i mieszano mieszadłem magnetycznym. Po osiągnięciu zadanej temperatury polimeru dodawano wysuszony bezwodnik. Cały czas stosowano przepływ suchego argonu. Nie stosowano rozpuszczalników, aby nie wprowadzać potencjalnych źródeł wilgoci. Całość podgrzewano w zadanej temperaturze reakcji i prowadzono reakcje przez zadany czas (warunki prowadzonych syntez przedstawiono poniżej). Mieszaninę poreakcyjną oczyszczano z nieprzereagowanego bezwodnika przez rozpuszczanie HTPB i CTPB oraz odsączenie lub wyplukiwanie bezwodnik.

W zależności od stosunku bezwodnika do ilości grup –OH spodziewano się powstania mieszaniny HTPBi CTPB (stosunek bezwodnik/OH < 1), samego CTPB (stosunek bezwodnik/OH = 1), lub CTPB i nieprzereagowanego bezwodnika (stosunek bezwodnik/OH > 1). Zakładając stechiometryczny stosunek bezwodnika do grup –OH w polimerze, wydajność wyznaczano określając ilość nieprzereagowanego bezwodnika. W reakcjach dobierano stechiometryczny stosunek bezwodnika do ilości grup –OH w HTPB i obserwowano zanik sygnału grup –OH w widmach FTIR, by śledzić bieg reakcji. We wszystkich przypadkach schemat analizy był podobny, widmo FTIR wskazywało częściowy zanik pasma pochodzącego od grupy –OH z HTPB przy 3300 cm^{-1} . Pojawiały się pasma świadczące o powstaniu ugrupowania estrowego i kwasowego C=O rozciągające, przy długościach fali 1650-1780 cm^{-1} . Szerokie pasmo przy 2500-3300 cm^{-1} , częściowo pokrywające się z widmem HTPB, wskazywały na pojawienie się drgań rozciągających grupy –OH kwasu.

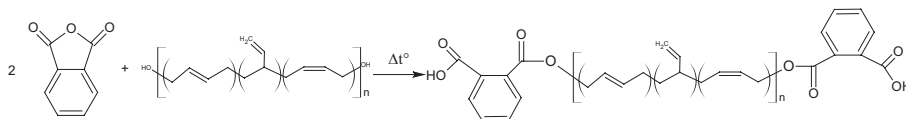
Na rysunkach 8-10 przedstawiono schematy reakcji HTPB z poszczególnymi bezwodnikami. Reakcje HTPB z bezwodnikiem bursztynowym, bezwodnikiem ftalowym prowadzono w zakresie temperatur 130-160 °C przez 3 h w atmosferze argonu. Reakcje z bezwodnikiem glutarowym prowadzono w zakresie temperatur

60-110 °C w czasie od 3 h do 6 h w atmosferze argonu. Uzyskano wydajności reakcji HTPB z bezwodnikiem:

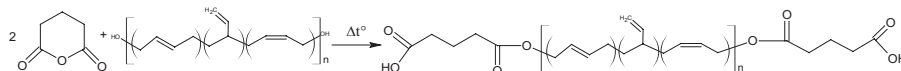
- bursztynowym – na poziomie 85%,
- ftalowym – na poziomie 90% (w reakcji w 160 °C),
- glutarowym – na poziomie 95%.



Rys. 8. Schemat reakcji HTPB z bezwodnikiem bursztynowym



Rys. 9. Schemat reakcji HTPB z bezwodnikiem ftalowym



Rys. 10. Schemat reakcji HTPB z bezwodnikiem glutarowym

4.2.1.1 Wnioski z syntezy CTPB

Potwierdzono możliwość otrzymywania CTPB w reakcji z bezwodnikami. Określono sposób prowadzenia reakcji oraz warunki w jakich powinny być przeprowadzane te syntezy. Zaobserwowano, iż niezbędne jest prowadzenie reakcji w temperaturach wyższych od temperatur topnienia bezwodników. Zbyt niska temperatura reakcji prowadziła do niecałkowitego przereagowania substratów i zanieczyszczenia mieszaniny poreakcyjnej osadem bezwodnika. W każdej reakcji zastosowano stechiometryczną ilość bezwodnika do ilości grup –OH, co pozwoliło zaobserwować wpływ warunków syntezy na postępowanie reakcji i wygląd produktu końcowego.

4.2.1.2 Właściwości i możliwości aplikacyjne CTPB

Pochodna HTPB zakończona grupami karboksylowymi znajduje zastosowanie jako modyfikator polimerów termoplastycznych, takich jak poliamidy, PET, PBT i innych oraz jako modyfikator żywic epoksydowych, dodatki adhezyjne lub jako powłoki. Istnieje również możliwość zastosowania takich pochodnych jako powłok kryjących w laminowanych układach elektronicznych. Ze względu na odporność chemiczną stosowane są również jako składniki uszczelnień i składników kitów. W przemyśle militarnym stosowane są m.in. jako składniki heterogenicznych stałych paliw raketowych (stosowanych w raketach kosmicznych) lub jako składniki mas palnych w gazogeneratorach.

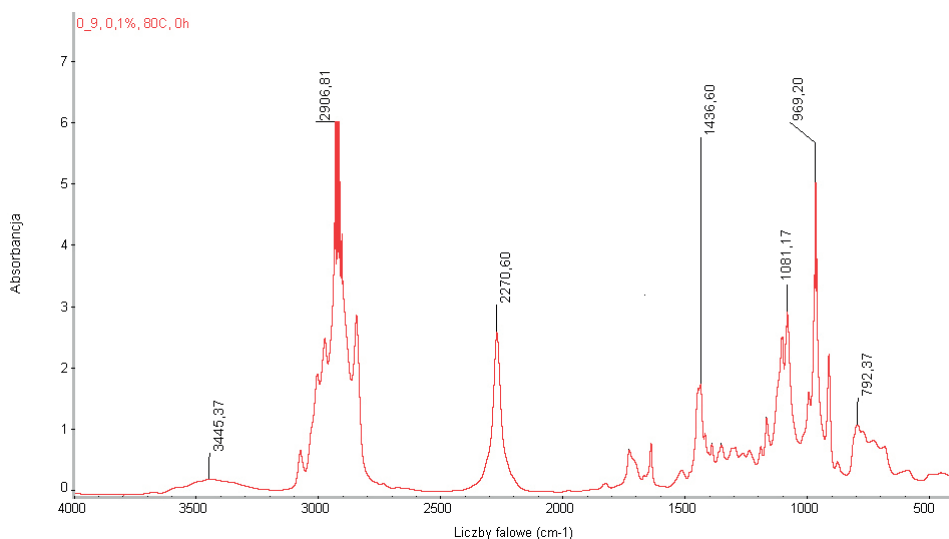
4.2.2 Silanizowany HTPB

W ramach przeprowadzonych prac badawczych zbadano możliwość otrzymywania silanizowanego HTPB w reakcji α,ω -dihydroksypolibutadienu z 3-izocyjanionopropyl)-trietoksyilanem w różnych warunkach prowadzenia procesu. Zmieniało się temperaturę, ilość katalizatora w stosunku do silanu oraz stosunek grup –NCO/–OH, w celu określenia optymalnych warunków prowadzenia tej reakcji. Teoretycznie, najbardziej odpowiedni powinien być stosunek –NCO/–OH = 1, jednak ze względu na możliwość popełnienia błędów podczas oznaczania ilości grup –OH istnieje prawdopodobieństwo, że po przeprowadzeniu reakcji w mieszaninie poreakcyjnej pozostaną nieprzereagowane grupy –NCO. Jest to bardzo niekorzystne w procesie wytwarzania klejów lub szczeleli na bazie silanizowanego HTPB. Ponieważ wolne grupy NCO reagując z innymi składnikami klejów zakłócają proces jego wytwarzania oraz pogarszają właściwości użytkowe. Z tego powodu

wykonano syntezy z niższym stosunkiem grup $\text{-NCO}/\text{-OH}$. Reakcje prowadzono do zaniku wolnych grup -NCO . Analizę wykonywano metodą FTIR w celu obserwacji postępu reakcji – zaniku sygnałów pochodzących od grup -NCO oraz grup -OH , a pojawianie się sygnałów wiązania uretanowego. Obserwacje postępu reakcji miały charakter jakościowy i służyły do oszacowania niezbędnego czasu reakcji. Obserwując zanik sygnału pochodzącego od grupy -NCO oceniono zarówno wpływ temperatury, jak i ilości katalizatora na czas reakcji. W celu potwierdzenia całkowitego zaniku grup -NCO niezbędne jest wykonanie oznaczenia stężenia wolnych grup -NCO metodą równoważnika aminowego.

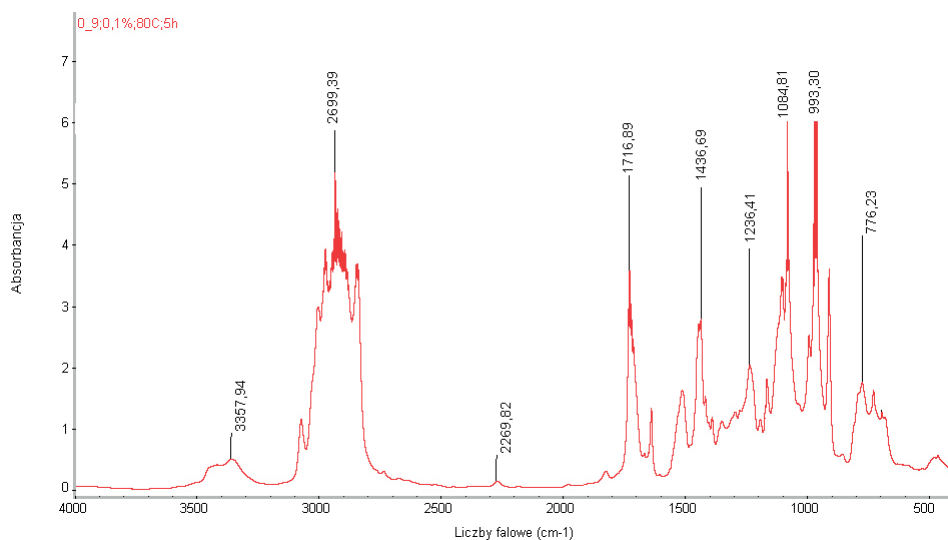
Optymalne warunki reakcji to temperatura $80\text{ }^\circ\text{C}$ i zawartość katalizatora powyżej $0,05\%$ w stosunku do ilości silanu. Prowadzenie reakcji w tych warunkach gwarantuje całkowite przereagowanie substratów w czasie 5 h. Potwierdzono możliwość otrzymywania silanizowanego HTPB bez udziału rozpuszczalnika. Użycie w reakcji tylko surowców i katalizatora eliminowało etapy oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej z rozpuszczalnika oraz wykluczało możliwość wprowadzenia zanieczyszczeń do układu, wraz z rozpuszczalnikiem.

Poniżej przedstawiono przykład dla reakcji, w której stosunek $\text{NCO}/\text{OH} = 0,9$, temperatura reakcji była równa $80\text{ }^\circ\text{C}$, a ilość katalizatora wynosiła $0,1\%$ (w odniesieniu do masy zastosowanego silanu). Na rysunkach 11 i 12 przedstawiono widma FTIR mieszaniny reakcyjnej na początku reakcji i po 5 h reakcji prowadzonej metodą A. Na widmie (rys. 11) występuje intensywny sygnał grupy -NCO przy długości fali $2270,60\text{ cm}^{-1}$. Obserwuje się pasmo grupy hydroksylowej przy długości fali $3445,97\text{ cm}^{-1}$.



Rys. 11. Widmo FTIR na początku reakcji – Metoda A

Po 5 h trwania reakcji na widmie (rys. 12) obserwuje się praktycznie całkowity zanik sygnału grupy -NCO . Występuje pasmo o małej intensywności i długości fali $2269,82\text{ cm}^{-1}$. Obserwuje się również zanik pasma grupy hydroksylowej. Pojawił się sygnał pochodzący od grupy NH wiązania uretanowego przy długości fali $3357,94\text{ cm}^{-1}$ oraz przy 1716 cm^{-1} sygnał pochodzący od grupy C=O .



Rys.12. Widmo FTIR po 5 h reakcji – Metoda A

4.2.2.1 Właściwości i możliwości aplikacyjne silanizowanych HTPB

Silanizowane pochodne HTPB mogą być stosowane w produkcji wszelkiego rodzaju klejów, uszczelnień i powłok lakierniczych, szczególnie lakierów do podłóg, zapewniających większe bezpieczeństwo osobie nakładającej taki klej lub lakier na powierzchnię. Użytkownik nie widzi różnicy pomiędzy poszczególnymi produktami końcowymi. Produkty oparte na HTPB i silanizowanym HTPB mają podobne właściwości mechaniczne [21].

4.3. Modyfikacja HTPB poprzez wykorzystanie wiązań C=C

4.3.1. Epoksydowany HTPB

Podczas prowadzonych badań własnych sprawdzono możliwość zastosowania różnych układów epoksydujących. Jako utleniacz stosowano nadtlenek wodoru i kwas *metanadchlorobenzoesowy*; jako rozpuszczalnik – toluen i tetrahydrofuran; jako składniki katalizatora – tetraokswolframian(VI) sodu, kwas wolframowy, Aliquat 336, kwas octowy, kwas ortofosforowy(V) i chlorek metyloamoniowy. Zastosowanie kwasu *metanadchlorobenzoesowego* nie przyniosło zadowalających efektów. Pomimo osiągnięcia 7-8% zepoksydowanych wiązań podwójnych w polimerze, problemem okazało się oczyszczenie produktu z kwasu *metachlorobenzoesowego*. Reakcje prowadzono w stałej ilości rozpuszczalnika (100 cm³), zmieniając czas i temperaturę reakcji oraz ilość utleniacza. Do mieszanego cały czas roztworu polimeru w toluenie wkraplano roztwór nadtlenku wodoru i kwasu octowego. Następnie prowadzono reakcje przez określony czas w danej temperaturze.

Podczas stosowania poszczególnych układów epoksydujących badano wpływ ilości utleniacza i katalizatora oraz temperaturę i czas prowadzenia reakcji. Stopień epoksydacji określano na podstawie analizy widm ¹H NMR. Przebadano następujące układy epoksydujące zawierające:

- CH₃COOH/H₂O₂/toluen** – Reakcje prowadzono w zakresie temperatur 40-60 °C w czasie od 4 h do 8 h. Utleniono maksymalnie 13,6% wiązań podwójnych polimeru.
- H₂WO₄/CH₃NH₂Cl/H₂O₂/H₃PO₄/toluen** – Reakcje prowadzono w zakresie temperatur 25-65 °C w czasie od 4 h do 6 h. Utleniono maksymalnie 8,3% wiązań podwójnych polimeru.
- H₂WO₄/H₂O₂/toluen** – Reakcje prowadzono w zakresie temperatur 40-60 °C w czasie od 4 h do 8 h. Utleniono maksymalnie 9,6% wiązań podwójnych polimeru.
- Na₂WO₄/H₃PO₄/Aliquat 336/H₂O₂/toluen** – Reakcje prowadzono w temperaturze 25 °C w czasie od 15 min do 45 min. Utleniono maksymalnie 14,5% wiązań podwójnych polimeru.

Potwierdzono możliwość zastąpienia kwasu octowego solą kwasu wolframowego lub kwasem wolframowym. Zbadano bardziej złożone układy epoksydujące, zastosowanie ich pozwoliło na zmniejszenie czasu reakcji oraz na zmniejszenie temperatury procesu. Z przedstawionych powyżej danych wynika, że najprostszym sposobem epoksydacji HTPB (bez zastosowania kwasu octowego) ze względu na zastosowane warunki prowadzenia reakcji oraz łatwość oczyszczania produktu jest zastosowanie układu H_2WO_4/H_2O_2 /toluenu. W przypadku zastosowania EHTPB, jako półproduktu w syntezie NHTPB, stopień zepoksydowania wiązań podwójnych nie może przekroczyć 13%. Zastosowanie układu H_2WO_4/H_2O_2 /toluenu i wydłużenie nieznacznie czasu reakcji powyżej 4 h pozwoliło na osiągnięcie wymaganego maksymalnego stopnia zepoksydowania. Taki nieskomplikowany skład układu pozwala na łatwe oczyszczenie produktu. Mieszanina poreakcyjna wymaga jedynie usunięcia pozostałości kwasu, przepłukania wodą w celu usunięcia nadtlenu i oddestylowania rozpuszczalnika.

4.3.1.1 Właściwości i możliwości aplikacyjne epoksydowanego HTPB

Otrzymane w przedstawionych powyżej reakcjach epoksydowe pochodne HTPB można z powodzeniem zastosować między innymi również jako składnik klejów, powłok układów elektronicznych lub czynnik uelastyczniający powszechnie układy epoksydowe. Stosowane są także jako składniki elastycznych i odpornych na uderzenia mas uszczelniających [4].

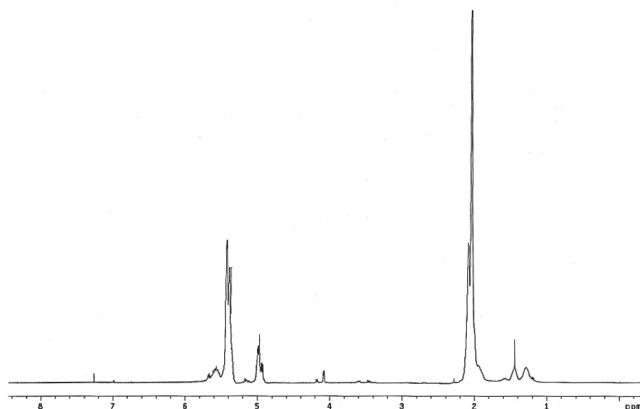
4.3.2 Uwodorniony HTPB

Wykonano badania własne potwierdzające możliwość otrzymania uwodornionej pochodnej HTPB. Wykonano próby uwodornienia HTPB stosując:

- katalizatory oparte na $Ni(acac)_2/(C_2H_5)_3Al$ lub $Co(acac)_2/(C_2H_5)_3Al$** – Reakcje prowadzono w toluenu, w zakresie temperatur 40-80 °C i pod ciśnieniem H_2 0,5-1,5 MPa. Uzyskano stopień uwodornienia na poziomie 9%.
- katalizator zawierający 1%Pd na węglu aktywnym (pył)** – Reakcje prowadzono w toluenu, w zakresie temperatur 40-80 °C i pod ciśnieniem H_2 3-4 MPa. Uzyskano stopień uwodornienia na poziomie 95%.
- katalizator zawierający 0,5%Pd na węglu aktywnym (ziarna 3 mm)** – Reakcje prowadzono w toluenu, w zakresie temperatur 40-80 °C i pod ciśnieniem H_2 3-4 MPa. Uzyskano stopień uwodornienia na poziomie 36%.

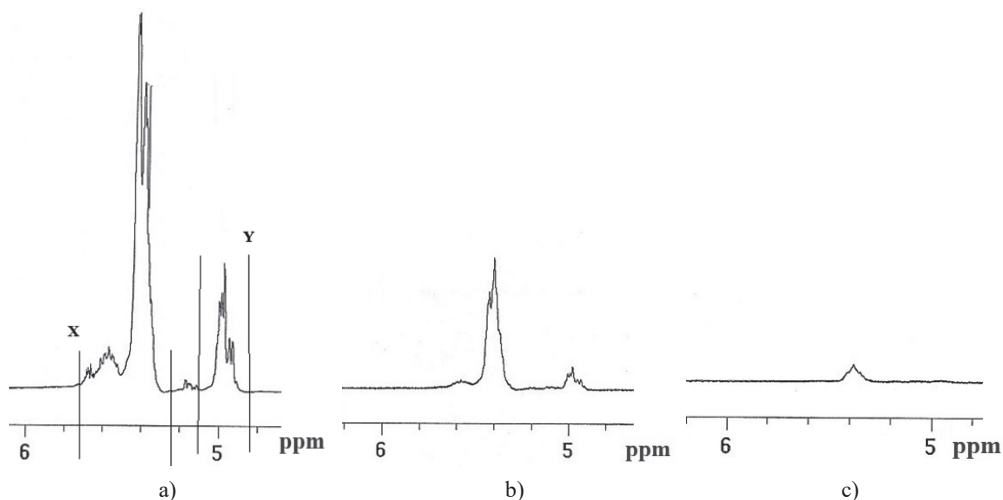
Wykorzystano miniautoklaw o pojemności 100 cm³ firmy AutoclaveEngineers. Reaktor ten zaopatrzone był w turbinowe mieszadło mechaniczne o regulowanej szybkości ze sprzęgłem magnetycznym. Ze względu na lepkość HTPB i dokładny kontakt polimeru, katalizatora i wodoru reakcje prowadzono w rozpuszczalniku. Każdorazowo rozpuszczalnik był odwadniany, destylowany z nad wodorku wapnia. Po uzyskaniu wewnątrz reaktora atmosfery wodoru, ustawiano zadaną wartość ciśnienia wodoru w reaktorze. Następnie uruchamiano mieszadło oraz rozpoczynano ogrzewanie zawartości reaktora. Zauważoną obniżoną ilość (wartość ciśnienia) wodoru uzupełniano do wartości początkowej. Reakcje prowadzono przez zaplanowany czas.

Do badania stopnia uwodornienia wiązań C=C w łańcuchu HTPB wykorzystano metodę H^1 NMR. W jego widmach sygnały w zakresie od 5,25 ppm do 6,2 ppm pochodzą od wodorów HC=CH izomerów 1,4-*cis/trans*, a w zakresie sygnałów 4,8 ppm do 5,05 ppm pochodzą od protonów metinowych HC=CH₂ izomeru 1,2-*vinyl* (rys. 13).



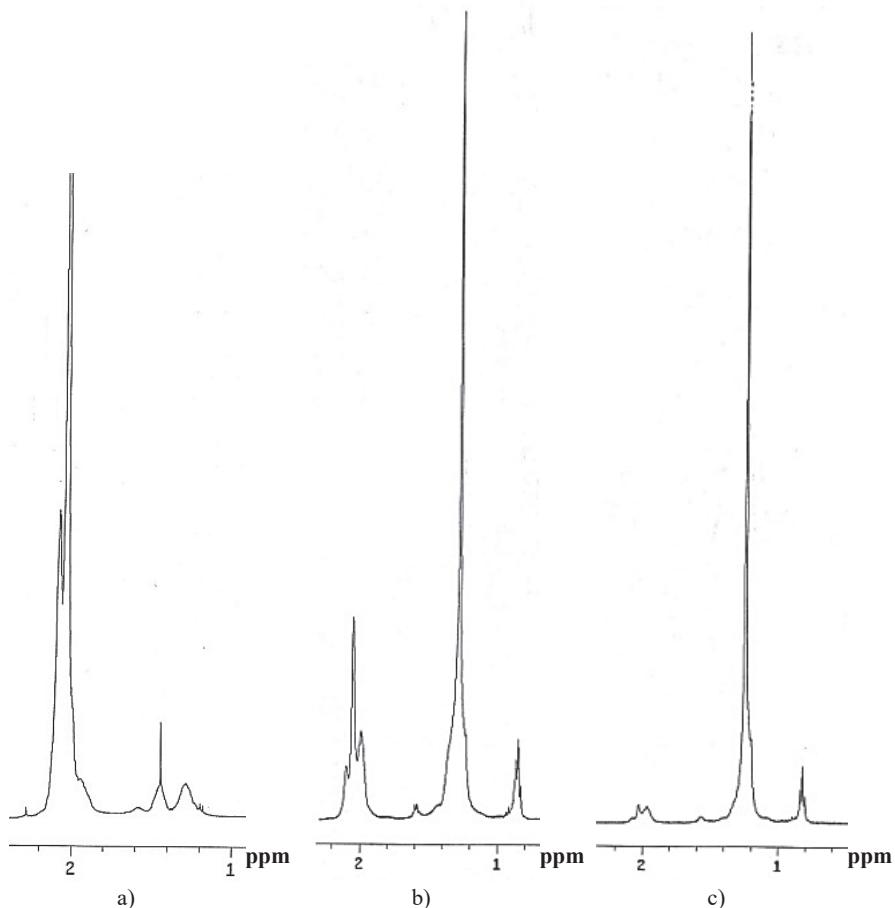
Rys. 13. Widmo ^1H NMR HTPB R-45HTLO

Po przeprowadzeniu reakcji uwodornienia wiązań podwójnych w łańcuchu polibutadienowym obserwowano zmniejszenie intensywności sygnałów pochodzących od poszczególnych izomerów i zwiększenie intensywności pików pochodzących od protonów ugrupowań CH_2 . Poniżej (rys. 14) przedstawiono wybrane zakresy widm ^1H NMR uwodornionego HTPB.



Rys. 14. Zmiana intensywności sygnałów protonów z izomerów 1,4-*cis/trans* (X) w zakresie powyżej 5,25 ppm i izomeru 1,2-*vinyl* (Y) przy 4,8 ppm do 5,05 ppm (a) w widmie ^1H NMR polimeru HTPB po (b) 25% uwodornieniu i (c) 95% uwodornieniu wiązań podwójnych

W odniesieniu do rysunku 14a nastąpił częściowy zanik sygnałów pochodzących od sygnałów izomerów 1,4-*cis/trans* w zakresie powyżej 5,25 ppm i izomeru 1,2-*vinyl* przy zakresie od 4,8 ppm do 5,05 ppm przy częściowym uwodornieniu (b), oraz prawie całkowity zanik sygnałów protonów pochodzących od izomerów 1,4-*cis/trans* w zakresie powyżej 5,25 ppm i izomeru 1,2-*vinyl* przy 4,8 ppm do 5,05 ppm przy 95% stopniu uwodornienia (c). Obserwowano (rys. 15) zmianę intensywności sygnałów pochodzących od ugrupowań $-\text{CH}_2$ znajdujących się przy 1,2 ppm powstającego łańcucha alifatycznego w stosunku do zanikających sygnałów pochodzących od protonów znajdujących się przy podwójnych wiązaniach ~ 2 ppm.



Rys. 15. Sygnały pochodzące od protonów ugrupowań $-\text{CH}_2-$ znajdujących się przy 1 ppm – 1,2 ppm i 1,7 ppm – 2,2 ppm widma $^1\text{HNMR}$ HTPB (a) po b) 25% uwodornieniu i c) 95% uwodornieniu wiązań podwójnych

W odniesieniu do rysunku 15a nastąpił wzrost intensywności sygnałów pochodzących od ugrupowań $-\text{CH}_2-$ znajdujących się przy 1 ppm – 1,2 ppm i 1,7 ppm – 2,2 ppm przy częściowym (25%) uwodornieniu (b) i znaczący wzrost intensywności sygnałów pochodzących od ugrupowań $-\text{CH}_2-$ znajdujących się przy 1 ppm – 1,2 ppm przy 95% stopniu uwodornienia wiązań podwójnych (c).

4.3.2.1 Wnioski z syntezy HHTPB

Wszystkie zastosowane katalizatory wykazywały aktywność w reakcji uwodornienia. Wymagania dotyczące końcowego produktu (stopienia uwodornienia HTPB) determinują warunki syntezy, przede wszystkim ciśnienie wodoru oraz rodzaj zastosowanego katalizatora. Korzystne jest stosowanie Pd/C ze względu na łatwość przygotowania katalizatora (suszenie) jak i łatwość oddzielenia produktu od katalizatora. Wadą katalizatorów opartych na $\text{Ni}(\text{acac})_2$ lub $\text{Co}(\text{acac})_2$ jest konieczność użycia związków metaloorganicznych – bezwodne warunki reakcji syntezy katalizatora. Problemem jest również wydzielenie katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej. Zastosowanie Pd/C (pył) pod ciśnieniem wodoru około 40 bar i temperatury reakcji powyżej 70 °C pozwala osiągnąć wysoki stopień uwodornienia łańcucha polibutadienowego.

4.3.2.2 Właściwości i możliwości aplikacyjne HHTPB

Uwodorniona pochodna HTPB wykazuje bardzo dobrą stabilność termiczną i atmosferyczną. Zachowuje właściwości hydrofobowe, niską temperaturę zeszklenia i reaktywne grupy hydroksylowe. Znajduje zastosowanie w produkcji klejów, uszczelnień i powłok lakierniczych. Jest stosowana także jako składnik polimerów termoplastycznych do pokrywania i izolowania elementów elektronicznych lub dodatek do asfaltów [4].

5. Podsumowanie

Badania procesu otrzymania pochodnych HTPB pozwalają rozszerzyć ofertę produktów handlowych opartych na HTPB. Przeprowadzono szereg syntez określając dogodne warunki reakcji, w wyniku których otrzymano następujące pochodne:

- a) zawierającą ugrupowania epoksydowe (EHTPB) wykorzystując układ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{toluen}$ w 8 h reakcji w temperaturze 40 °C, uzyskując zepoksydowanie wiązań podwójnych polimeru na poziomie 13,6%, zmiana układu epoksydującego na układ $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{toluen}$ pozwala na osiągnięcie podobnych stopni zepoksydowania wiązań podwójnych i wyeliminowanie kłopotliwego kwasu octowego,
- b) uwodornioną (HHTPB) wykorzystując katalizator zawierający 1% Pd na węglu aktywnym (pył) w reakcji prowadzonej w toluenie, w temperaturze 80 °C i pod ciśnieniem H_2 4 MPa, kiedy uzyskano stopień uwodornienia na poziomie 95%,
- c) zakończoną grupami karboksylowymi (CTPB) w reakcji HTPB z różnego rodzaju bezwodnikami w temperaturze od 6 °C do 160 °C prowadzonej przez 8 h uzyskując wydajność reakcji na poziomie 95%,
- d) zakończoną grupami $-\text{Si}(\text{OR})_x$ otrzymaną w 5 h reakcji HTPB z 3-izocyjanionopropylo)-trietoksylianem, w której stosunek NCO/OH wynosił 0,9, temperatura reakcji była równa 80 °C, a ilość katalizatora wynosiła 0,1% (w odniesieniu do masy zastosowanego silanu).

Literatura

- [1] Guery J-F., Chang I-S., Shimada T., Glick M., Boury D., Robert E., Napior J., Wardle R., Perut C., Calabro M., Glick R., Habu H., Sekino N., Viegier G., D'Andrea B. 2010. Solid propulsion for space applications: An updated roadmap. *Acta Astronautica* (66): 201-219.
- [2] Buchalik K., Florczak B., Lipiński M. 2001. Stałe paliwa raketowe – stan obecny, perspektywy rozwoju. *Probl. Techn. Uzbrojenia* 78 (3): 129-140.
- [3] Gramov E.I. 1983. *Sinteticheskii kaučuk*. Leningrad :Izd. Khimiy.
- [4] Sartomer, Hydroxyl terminated polybutadiene resin and derivatives. *Sartomer Product Bulletin 2012* [dostępne 20.10.2018 na stronie [http://www.rimworld.com/nassarocketry/msds/HTPB\(R-45M\)msds.pdf](http://www.rimworld.com/nassarocketry/msds/HTPB(R-45M)msds.pdf)].
- [5] Gonzalez V., Barcia F.L., Soares B.G. 2006. Composite materials based on modified epoxy resin and carbon fiber. *J. Brazil Chem. Soc.* 17 (6): 1117-1123.
- [6] *TDS Poly bd R-45HTLO*. Cray Valley, Oaklands Corporate Center, Technical data sheet USA 2015 [dostępne 20.10.2018 na stronie <http://www.crayvalley.com/docs/TDS/poly-bd-r-45htlo.pdf>].
- [7] Samuel F., Reed J.R. 1971. Telechelic diene prepolymers. I. Hydroxyl Terminated Polydienes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 9 (7): 2029-2038.
- [8] Jou Ch-D., Hsieh Ch-Ch. 1997. Efficiency of n-Butyllithium/m-Diisopropenylbenzenediadduct as a Dicarbanion Initiator in the Making of α,ω -Hydroxyl Terminated Polybutadiene Using Oxetane as the capping agent. *Polymer* 38 (23): 5869-5877.
- [9] Kamiński C.W., Morrison R. 1977. *Preparation of Hydroxy-terminated Conjugated Diene Polymers*. Patent US 4039593.
- [10] Chmielarek M., Skupiński W., Wiczorek Z., Dziura R. 2012. α,ω -Dihydroksypolibutadien (HTPB).

- Właściwości i otrzymywanie. *Przemysł Chemiczny* 91 (9): 1803-1807.
- [11] Chmielarek M., Skupiński W., Wieczorek Z. 2015. Otrzymywanie HTPB metodą półperiodyczną. *Materiały Wysokoenergetyczne* 7: 110-116.
- [12] Shankar R.M., Roy T.K., Jana T. 2009. Terminal Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene: An Energetic Binder for Propellants. *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2): 732-741.
- [13] Reed Jr. S.F. 1970. Synthesis of HTPB and CTPB Prepolymers by Anionic and Free-radical Polymerization. *U.S. Army Missile Command, Alabama*.
- [14] Panicker S.S., Ninan K.N. 1995. Studies on Functionality Distribution of Extractable Sol from HTPB-isocyanate gumstock. *J. Appl. Polym. Sci.* 56 (13): 1797-1804.
- [15] Vilar W.G., Manezes S.M.C., Akcelrud L. 1994. Characterization of Hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polymer Bull.* 33 (5): 557-561.
- [16] Srivastava K., Kumar M., Srivastava D., Tripathi S.K. 2016. Studies on the Effect of Concentration of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) on the Physico-Thermal and Physico-Mechanical Properties of Blends of Isocyanate-Terminated Prepolymer from Epoxy Novolac Resin and HTPB. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 5 (3): 3560-3567.
- [17] Baumbach B. 2013. Silane Terminated Polyurethanes. *Bayer: Material Sciences*.
- [18] Pfeiffer J., Alpha silanes – new building blocks for high- performance coatings. *WACKER catalogue 2005* [dostępny 20.10.2018 na stronie https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6191_EN.pdf].
- [19] Ziche W., Schindler W. 2005. *Preparation of Organyloxysilyl-terminated Polymers*. Patent US 20050119436.
- [20] GENIOSIL® – Organofunctional Silanes from WACKER. *WACKER catalogue 2013*. [dostępny 20.10.2018 na stronie www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6085_EN.pdf].
- [21] Wang Q., Zhang X. 2009. Epoxidation of hydroxyl-terminated polybutadien with hydrogen peroxide under phase-transfer catalysis. *J. Mol. Cat. A: Chemical* (309): 89-94.
- [22] Wang Q., Zhang X. 2009. Kinetics of Epoxidation of Hydroxyl Terminated Polybutadiene with Hydrogen Peroxide under Phase Transfer Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* (48): 1364-1371.
- [23] Fan M., Ceska G.W., Horgan J. 1998. *Method for the epoxidation of unsaturated polymers*. Patent US 5789512.
- [24] Bronstert K., Ladenberger V., Fahrbach G. 1970. *Catalytic hydrogenation of polymers containing double bonds*. Patent US 3673281.
- [25] Tonson A. 1994. *Highly hydrogenated nonfunctional or functional terminated conjugated diene polymers*. Patent US 5280081.
- [26] Podesva J., Spevacek J. 2002. Hydrogenation of low molar mass OH-telechelic polybutadienes catalyzed by homogeneous Ziegler nickel catalysts. *J. App. Polym. Sci.* 85 (6): 1185-1193.
- [27] Krishnan P.S.G., Ayyaswamy K., Nayak S.K. 2013. Hydroxy Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Applications. *J. Macro. Sci. Part A* 50 (1): 128-138.
- [28] *Chemia polimerów*. (Florjańczyk Z., Penczek St., red.) Warszawa : Oficyna Wyd. PW 2001, ISBN 83-7207-265-5.
- [29] Florczak B., Bogusz R., Skupiński W., Chmielarek M., Dzik A. 2015. Study of the Effect of Nitrated Hydroxyl-terminated Polybutadiene (NHTPB) on the Properties of Heterogeneous Rocket Propellants. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (4): 841-854.
- [30] Bogusz R., Florczak B., Skupiński W., Chmielarek M. 2017. Badania stałego heterogenicznego paliwa rakietowego zawierającego Butacen®. *Materiały Wysokoenergetyczne* 9: 179-187.

Received: September 27, 2018

Revised: November 28, 2018

Published: December 14, 2018