

# Badania właściwości heterogenicznych paliw raketowych po procesie przyspieszonego starzenia

Patrycja Walentyna SANECKA – Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa; Bogdan FLORCZAK\* – Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa; Andrzej MARANDA – Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 1, 19–26

## Wstęp

Heterogeniczne stałe paliwo raketowe (HSPR) jest materiałem wysokoenergetycznym, z którego w procesie technologicznym otrzymywane są ładunki napędowe do silników raketowych różnego przeznaczenia. Ładunki tego rodzaju otrzymuje się z półpłynnej kompozycji (wysoko napełnionej zawiesiny (WNZ)), jaką jest paliwo w początkowym procesie technologicznym, której fazę ciekłą stanowi głównie syntetyczny kauczuk butadienowy z grupami funkcyjnymi (typu HTPB), a wypełniaczem jest stały utleniacz (chloran(VII) amonu) i pył aluminiowy – po jej utwardzeniu. Wymiary geometryczne i kształt ładunku oraz jego skład wpływają na podstawowe charakterystyki i warunki pracy silnika raketowego.

Heterogeniczne stałe paliwo raketowe powinno zapewniać:

- wymaganą wydajność energetyczną
- niezawodność eksploatacji
- wysoką chemiczną i fizyczną trwałość podczas przechowywania w różnych warunkach
- zdolność do równomiernego spalania
- jednorodność własności fizykochemicznych, fizyko mechanicznych i balistycznych.

Najważniejsze główne charakterystyki ładunku napędowego wykonanego z HSPR, to:

- **impuls jednostkowy** (określony przez skład, narzucony przez konstruktora)
- **szybkość spalania** (dopasowana do wymagań)
- **właściwości fizykochemiczne**
- **właściwości mechaniczne**
- **czas eksploatacji.**

Silniki raketowe na HSPR charakteryzuje ściśle określony czas przechowywania (magazynowania), który zależy głównie od zmienności właściwości fizykochemicznych i mechanicznych HSPR w czasie. Czas ten określa się na podstawie przyspieszonych testów starzenia w temperaturach wyższych niż otoczenia, które pozwalają prognozować okres przydatności eksploatacyjnej ładunków napędowych.

Charakterystyki starzenia się HSPR zależą przede wszystkim od mechanizmu utleniania usieciowanego kauczuku HTPB (lepiszcza), który wpływa na zmianę parametrów mechanicznych paliwa, zgodnie z empirycznym modelem kinetycznym zaproponowanym przez Laytona [1] wyrażonym równaniem (1):

$$P(T, t) = P_0(T, t_0) + k(T) \cdot \lg(t) \quad (1)$$

gdzie:  $P(T, t)$ ,  $P_0(T, t_0)$  – badany parametr mechaniczny paliwa dla danej temperatury i czasu starzenia ( $t$ ) oraz czasu początkowego ( $t_0$ );  $t$  – czas starzenia;  $k(T)$  – stała szybkości starzenia zależna od temperatury.

Przy założeniu, że te same mechanizmy zachodzą zarówno podczas przyspieszonego starzenia jak i naturalnego starzenia, stała szybkość jest funkcją temperatury, która zgodnie z równania Arrheniusa ma postać:

$$k(T) = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (2)$$

gdzie:  $A$  – stała reakcji szybkości starzenia;  $E_a$  – energia aktywacji;  $R$  – stała gazowa =  $8,314 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ ;  $T$  – temperatura bezwzględna.

Starzenie zmienia właściwości fizykochemiczne HSPR, w wyniku zachodzących procesów chemicznych i fizycznych, a mianowicie:

- a) utleniania lepiszcza prowadzącego do twardnienia paliwa. Twardnienie paliwa generalnie wzrasta w związku z obecnością powietrza. Twardość paliwa jest większa przy/na powierzchni niż w środku paliwa
- b) degradacji lepiszcza w wyniku pękania/rozpadu łańcuchów
- c) migracji plastyfikatorów i/lub ciekłego katalizatora w kierunku powierzchni swobodnych powodującego twardnienie paliwa i zwiększenie jego wrażliwości na tarcie
- d) przemianom powierzchniowym chloranu(VII) amonu w wyniku absorpcji wilgoci, częściowemu rozpuszczeniu, po którym zachodzi rekrystalizacja.

## Charakterystyka badań starzeniowych

Badania starzeniowe, to głównie oznaczanie: zawartości antyutleniacza pozostałego w paliwie, zawartości frakcji rozpuszczonej i gęstości sieciowania, zawartości plastyfikatora w różnych fragmentach paliwa oraz określenie właściwości lepkosprężystych i mechanicznej wytrzymałości paliwa [2 ÷ 4]. Wynika z tego, że:

1. pomiar zawartości pozostałego w HSPR antyutleniacza umożliwia ilościową ocenę stanu degradacji lepiszcza
2. pomiar frakcji rozpuszczonej (zolu) lub gęstości sieciowania umożliwia ocenę, jak dalece rozwinęły się reakcje degradacji HSPR, zarówno w wyniku pęknięcia łańcuchów jak i zmniejszenia gęstości sieciowania
3. pomiar zawartości plastyfikatora, lub modyfikatora szybkości spalania w HSPR, pozwoli określić stopień jego migracji w paliwie
4. pomiar mechanicznej wytrzymałości na rozciąganie jednoosiowe umożliwia pomiar parametrów mechanicznych, odpowiadzi paliwa do jego zniszczenia w danych temperaturach i przy określonych szybkościach przesuwu trawers rozciągających próbkę paliwa
5. zastosowanie analizy dynamiczno-mechanicznej (DMA) umożliwia ocenę właściwości lepkosprężystych paliwa
6. pomiar twardości wg metody Shore'a, typu A umożliwia określenie zmian twardości paliwa.

Mogą być przeprowadzone inne badania HSPR, takie jak: określenie termochemicznych właściwości za pomocą DSC lub DTA (STANAG 4515), badania wrażliwości na uderzenie, tarcie, wyładowania elektrostatyczne, wrażliwość termiczna (STANAG-i: 4489, 4487, 4490, 4491); analiza zawartości metali przejściowych za pomocą pla-

Autor do korespondencji:

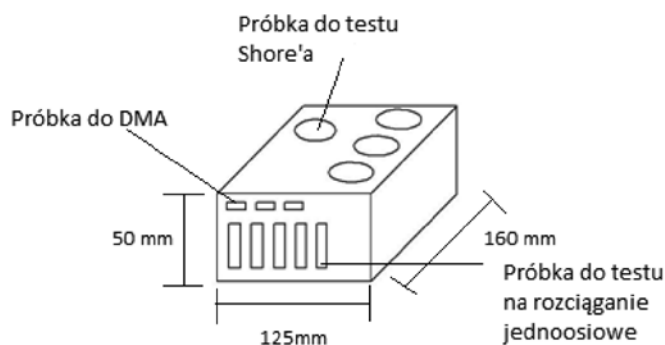
Dr inż. Bogdan FLORCZAK, e-mail: florczak@ipo.waw.pl

zmowej, atomowej spektrometrii emisyjnej z wykorzystaniem argonu lub za pomocą innej przydatnej metody. Niektóre z nich zostaną omówione dalej.

### Starzenie próbek HSPR w podwyższonej temperaturze

Starzenie próbek HSPR w podwyższonej temperaturze ma na celu zasymulowanie procesów starzeniowych w czasie krótszym od tego, z którym mamy do czynienia podczas procesu rzeczywistego przechowywania wyrobów zawierających HSPR w warunkach eksploatacyjnych. Wykonuje się je na wiele sposobów, zarówno w jednej wybranej temperaturze jak i w kilku. W przypadku temperatury 60°C, badania wykonywane są przez 3 i 6 miesięcy [2]. Po zakończeniu przyspieszonego starzenia próbki paliwa są wyjmowane i ochładzane do temperatury otoczenia. W trakcie przyspieszonego starzenia mogą następować efekty destrukcyjne w próbce paliwa, takie jak: pęknięcia, ubytki, jamy czy kawerny itp., które powinny być odnotowane.

Najczęściej kondycjonuje się próbki paliwa w całych blokach, ponieważ dzięki temu można uzyskać kilka rodzajów próbek do określonych badań. Bloki umieszcza się w odpowiednim opakowaniu lub pudełku, tak aby uzyskać szczelne zamknięcie. Próbki starzone w termostacie mogą mieć zmienioną powierzchnię, na co również należy zwrócić uwagę po ich wyjęciu. Dlatego też należy usunąć część wierzchniej warstwy z bloku paliwa i dopiero wtedy pobierać odpowiednie próbki paliwa z bloku. Usunięta warstwa może być przydatna do badań związanych z procesami występującymi blisko powierzchni paliwa. Zgodnie z [2], z takiego bloku przygotowuje się pięć próbek JANNAF C do próby na rozciąganie jednoosiowe, trzy pręty do DMA i cztery krążki do badań na twardość metodą Shore'a (Rys. 1). Pozostała część paliwa może być wykorzystana do analiz fizykochemicznych, termicznych, itp.



Rys. 1. Rozmieszczenie próbek w bloku paliwa [2]

### Oznaczanie zawartości frakcji rozpuszczalnej – zolu w paliwie

Parametr ten jest istotny, ponieważ zawartość frakcji rozpuszczonej pozwala określić tzw. gęstość usieciowania paliwa. Stosowane są dwie metody do jego określenia. Pierwsza z nich polega na spęcznieniu konkretnej ilości paliwa w dichlorometanie lub toluenie, przez odpowiedni czas, oddzieleniu fazy rozpuszczalnika od frakcji żelowej. W tym celu odpowiednią masę paliwa umieszcza się w zlewce z rozpuszczalnikiem (w 100 ml 1-2 g paliwa) i pozostawia w temperaturze otoczenia do spęcznienia próbki paliwa. Czas pęcznienia próbek, to ok. 4 dni, po czym oddziela się frakcję i żel suszy w termostacie do stałej masy. Zawartość frakcji rozpuszczalnej (S) oblicza ze wzoru (3):

$$S = (W_1 - W_2) / W_1 \quad (3)$$

gdzie:  $W_1$  – masa, która nie uległa spęcznieniu, g;  $W_2$  – masa próbki po ekstrakcji, g.

W drugiej metodzie, ekstrakcja jest przeprowadzana za pomocą zestawu Soxhleta. W tym przypadku jako rozpuszczalnik jest stosowany dichlorometan. Próbka jest ekstrahowana co najmniej 16 h. Po ekstrakcji gilza jest suszona i ponownie ważona. Frakcja zolu próbki jest

równa ubytkowi masy gilzy, podzielonemu przez masę początkową badanej próbki paliwa. Zawartość rozpuszczonej frakcji oblicza się z równania (4):

$$S = (W_2 - W_3) / (W_2 - W_1) \quad (4)$$

gdzie:  $W_1$  – masa suchej gilzy;  $W_2$  – masa gilzy z masą próbki przed ekstrakcją;  $W_3$  – masa gilzy z masą próbki po ekstrakcji.

Zawartość frakcji rozpuszczalnej pozwala określić zmianę parametru, zwanego gęstością usieciowania, który świadczy o stanie degradacji paliwa. Parametr ten może być oszacowany za pomocą zmodyfikowanego równania Charlesby-Pinnera (5):

$$\text{Gęstość usieciowania} = (1-S)(S + S^{1/2}) / (S + S^{1/2}) \quad (5)$$

gdzie: S – ułamek frakcji rozpuszczalnej.

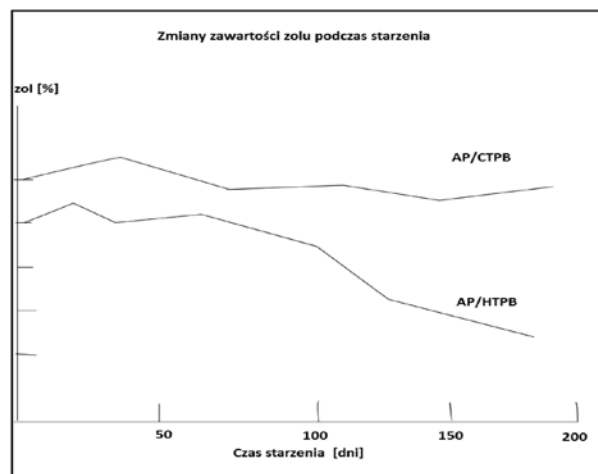
### Oznaczanie gęstości usieciowania

Gęstość usieciowania jest parametrem, który pozwala na określenie właściwości fizycznych HSPR, ponieważ podczas procesów starzenia ulega zmianie i pozwala na oszacowanie stanu degradacji paliwa w wyniku zachodzących procesów jego starzenia. Metoda badania polega na spęcznieniu w toluenie określonej próbki HSPR przez kilka dni (ok. 1 tygodnia) w temperaturze pokojowej, do osiągnięcia stabilnego stanu spęcznienia. Następnie próbka w kształcie walca, o średnicy 2,5 cm i wysokości 1,5 cm, poddawana jest ścisnaniu odważnikami o znanej masie. Wyniki są przedstawiane w postaci wykresu zależności masy obciążającej, w zależności od ugięcia próbki paliwa dla każdego czasu starzenia. Gęstość usieciowania (C) jest szacowana ze wzoru (6):

$$C = h_0 S / (3A_0 RT) \quad (6)$$

gdzie:  $h_0$  – wysokość próbki;  $A_0$  – pole przekroju próbki; R – stała gazowa (8,315 J/(mol·K)); T – temperatura; S – nachylenie wykresu  $\times 9,807 \text{ m/s}^2$  (N/m); C – gęstość usieciowania (mol/m<sup>3</sup>) [2].

Na Rysunku 2 przedstawiono wykresy ilustrujące sposób zmiany zawartości zolu w czasie starzenia w temp. 60°C dla paliw na bazie HTPB oraz CTPB.

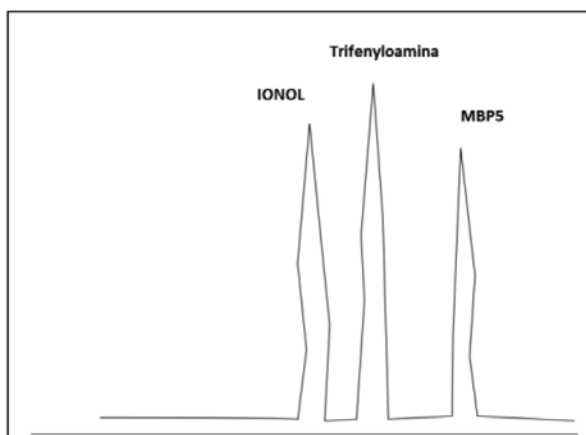


Rys. 2. Zmiana zawartości frakcji rozpuszczalnej w funkcji czasu starzenia [4]

### Oznaczanie zawartości antyutleniacza w paliwie raketowym

Zawartość antyutleniacza w HSPR zapobiega procesom degradacji lepizcza w wyniku reakcji utleniania usieciowanego kauczuku HTPB w czasie. Z tego punktu widzenia, określenie jego zawartości w paliwie jest istotne. Do oznaczania zawartości antyutleniacza w HSPR wykorzystuje się wysokosprawną chromatografię cieczową (NPLC) z odpo-

wiednim wzorcem wewnętrznym. Próbkę paliwa o masie 5 g jest cięta na małe kawałki, o wymiarach ok. 2-3 mm, i ekstrahowana w metanolu. Wstrząsanie powinno trwać ok. 6 godzin. Następnie, za pomocą wirówki i po przefiltrowaniu, otrzymuje się klarowny roztwór, który jest wstrzykiwany do układu HPLC. Jako roztwór wzorcowy stosowana jest trifenyloamina. Z otrzymanego w toku badań chromatogramu oznacza się ilość antyutleniacza poprzez obliczenie powierzchni pików chromatograficznych. Na Rysunku 3 przedstawiono chromatogram uzyskany przy badaniu rozdzielonych antyutleniaczy: 2,2'-metylenobis(4-metyleno-6-tert-butylofenolu) (nazwa handlowa: MBP5), 2,6-di-tert-butylo-p-krezolu (nazwa handlowa: IONOL) trifenyloaminy.



Rys. 3. Chromatogram analizy antyutleniaczy [2]

Oznaczanie zawartości antyutleniacza w paliwie nie zawsze jest możliwe ze względu na to, że niektóre antyutleniacze (np. 2,5-di-tert-butylo-hydrochinon) są bardzo reaktywne z izocyjanianami stosowanymi do utwardzania paliwa, i przyłączają się do końca łańcucha cząsteczkowego HTPB tworząc wiązanie kowalencyjne, dlatego nie mogą być wyekstrahowane, a tym samym nie można oznaczyć ich ilości w paliwie.

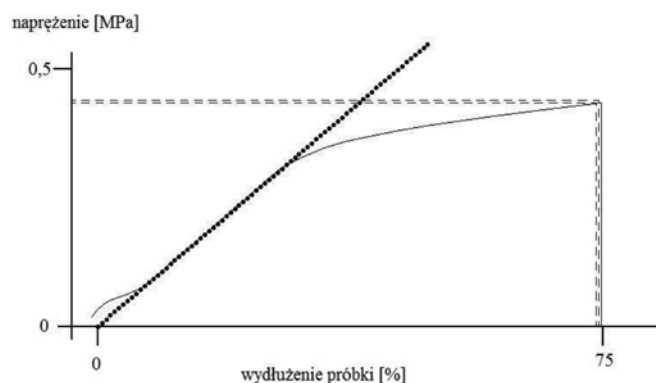
### Oznaczanie zawartości plastyfikatora

Do najczęściej używanych w HSPR plastyfikatorów należą: adypinian dioktlu ( $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2]_2$ ), pelargonian izodecyłu ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), fosforan oktylu ( $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{PO}$ ) [5]. Oznaczenie zawartości plastyfikatora w HSPR przeprowadza się za pomocą chromatografii gazowej (GC) stosując detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz spektrometr masowy (MS). Warto podkreślić, że metoda ta wiąże się z metodą oznaczania zolu, ponieważ część przygotowanej podczas niej frakcji przeznaczona jest na pomiar ilości plastyfikatora. Można więc te metody łączyć, a dzięki temu zmniejszyć czas na ponowne przygotowanie próbek i wykonywać je jednocześnie. Przed właściwym pomiarem należy przygotować cztery roztwory wzorcowe, które stanowią najczęściej mieszaninę acetonitrylu i acetonu w stosunku objętościowym 80/20. Roztwory próbek są odparowywane przez ok. 6 godzin, pod sprawnym wyciągiem. Używana jest również suszarka próżniowa, przez ok. 2 godziny w temp. 50°C. Po tym czasie w zlewce widoczna jest wyraźna stała pozostałość, do której dodaje się mieszaninę wzorcową. Górna warstwa cieczy zawiera plastyfikator, i jest przefiltrowywana przed pomiarem na chromatografie gazowym. Dla końcowych obliczeń istotne jest uwzględnienie, że niektóre z plastyfikatorów składają się z mieszaniny izomerów. W związku z tym, całkowitą powierzchnię pików, odpowiadającą składowym izomerom, poddaje się całkowaniu. Trzeba również znać pierwotną masę próbki przed ekstrakcją oraz objętość rozcieńczonego ekstraktu. W rezultacie otrzymuje się procentową zawartość plastyfikatora w paliwie, co pozwala na kontrolę i obserwację ubytku tej substancji w trakcie procesów starzeniowych [2].

### Badania mechaniczne

Przyspieszone starzenie HSPR powoduje zmianę parametrów mechanicznych paliwa, tj.: modułu sprężystości (modułu Younga,  $E_y$ ), maksymalnej wielkości naprężenia ( $\sigma_m$ ) oraz wielkości odkształcenia ( $\epsilon_m$ ) przy maksymalnym naprężeniu; właściwości lepkościowych paliwa (modułu stratności, współczynnika tłumienia) i twardości paliwa. Do badania zmian parametrów mechanicznych stosowane są procedury opisane w STANAG-u 4506, dotyczące rozciągania jednoosiowego. Do badań właściwości lepkościowych stosowana jest analiza dynamiczno-mechaniczna (DMA), zgodnie z procedurą opisaną w STANAG-u 4540. Z kolei twardość paliwa wg Shore'a typ A – oznacza się zgodnie z procedurą badawczą opisaną w normie ASTM D2240-00 [2].

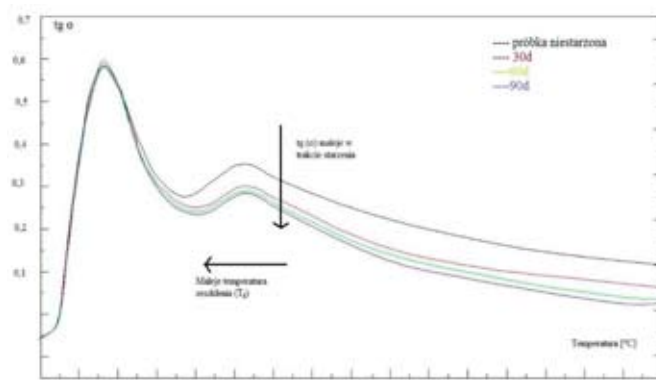
W wyniku przeprowadzonych badań na rozciąganie jednoosiowe otrzymuje się wykres zależności naprężenia (w MPa) od wydłużenia (%) próbki (Rys. 4). Z punktu widzenia poprawności uzyskanych wyników ważne jest zbadanie kilku próbek niestarzonego paliwa, i starzonego – przy zapewnieniu identycznych warunków.



Rys. 4. Zależność wydłużenia próbki od zastosowanych naprężeń [6]

Redukcja wydłużenia poniżej 50% jest przyjmowana jako kryterium końca dopuszczalnego okresu magazynowania paliwa [7].

Analiza DMA określa właściwości lepkościowe starzonego HSPR w szerokim zakresie temperatur i częstotliwości drgań. Rezultaty przeprowadzonych badań otrzymywane są w postaci wykresów zależności modułu sprężystości ( $G'$ ,  $E'$ ), modułu stratności ( $G''$ ,  $E''$ ) i współczynnika tłumienia ( $\text{tg}\delta = G''/G'$ ) od temperatury (Rys. 5), które wraz ze wzrostem temperatury wykazują tendencje malejące.



Rys. 5. Krzywa DMA dla paliwa niestarzonego, starzonego przez 30, 60 i 90 dni; źródło: opracowanie własne na podstawie [8]

Należy zaznaczyć, że na wykresie DMA pik  $\text{tg}\delta$  w niskich temperaturach odpowiada temperaturze zeszklenia HSPR, który jest wyznacznikiem przejścia paliwa ze stanu szklistego w plastyczny. Zaletą tej metody jest także to, iż serie badań pokazują zmiany

stopniowe, a nie gwałtowne, co zmniejsza potrzebę powtarzania testów. Wszystkie testy DMA, zarówno niestarzonych jak i starzonych próbek HSPR, powinny być przeprowadzane w identycznych warunkach pracy aparatu DMA.

Jak wspomniano, w czasie starzenia HSPR zachodzą także zmiany twardości paliwa, w związku z tym określa się również zmiany tego parametru podczas przyspieszonego starzenia wg Shore'a, typ A. W metodzie tej mierzona jest głębokość wnikania wgłębnika w badany materiał. Podczas badania wgłębnik jest obciążany sprężyną o ustalonej charakterystyce. Im większa twardość badanego materiału, tym mniejsza jest głębokość zagłębienia, a tym większe obciążenie wgłębnika. Zgodnie z normą, próbki do badań muszą być odpowiednio przygotowane poprzez wyrównanie powierzchni; mieć grubość ok. 6 mm oraz średnicę co najmniej 35 mm. Wyniki odczytuje się bezpośrednio z przyrządu. Wszystkie dane badanego paliwa oraz informacje o parametrach starzenia są niezbędne do poprawnej analizy wyników.

### Metody uzupełniające badań paliw

Dodatkowo, oprócz już wymienionych metod, mogą być przeprowadzone inne badania HSPR, np. termicznych właściwości – za pomocą DSC lub DTA (STANAG 4515); wrażliwości na uderzenie, tarcie oraz wyładowania elektrostatyczne (STANAG-i: 4489, 4487, 4490, 4491).

### Czynniki wpływające na rezultat badań

Analiza i interpretacja wyników badań zależy przede wszystkim od poprawności przeprowadzenia badań zgodnie z obowiązującymi metodami. Już na etapie planowania badań trzeba precyzyjnie określić ich warunki. Wszystkie informacje zbierane są w postaci sprawozdań, tak aby po pewnym czasie można było je porównywać lub zestawiać ze sobą wyniki. Na rezultaty ma przede wszystkim wpływ skład badanego paliwa, warunki badań i ich środowisko, metody przygotowania próbek przed pomiarem i ich czas kondycjonowania, parametry przyrządów. Dla danej serii badań wszystkie te elementy powinny być powtarzalne. Należy jasno określić moment rozpoczęcia pomiaru i punkt kończący (najczęściej umowny). Aby mieć pełne spektrum do analizy niezbędne jest wykonanie badań w różnych warunkach środowiskowych, bowiem tylko wówczas dana grupa testów może służyć określonej partii paliw przeznaczonych do pewnych zastosowań. Dobranie odpowiedniej metody jest często narzucane przez producentów paliw, bądź użytkowników (określanie konkretnego parametru paliwa). Czynnikiem, który nadal sprawia trudności w ocenie zjawisk starzeniowych jest ich mechanizm, często trudny do określenia i niejednoznaczny.

### Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań starzeniowych i zmian wybranych parametrów HSPR w czasie, można zdefiniować czas (w latach) bezpiecznego magazynowania wyrobów zawierających HSPR dla zadanej temperatury przechowywania – z empirycznego wzoru (7), opisującego procesy starzenia na podstawie reakcji chemicznej:

$$t_E = \frac{t_T F^{\frac{(T_T - T_E)}{\Delta T_F}}}{365,25} \quad (7)$$

gdzie:  $t_E$  – czas w latach dla temperatury  $T_E$  (temperatura eksploatacyjna, magazynowania);  $t_T$  – czas testu starzeniowego (w dniach) dla temperatury  $T_T$  (temperatura przyspieszonego starzenia);  $F$  – współczynnik zmiany szybkości reakcji na  $10^\circ\text{C}$  zmiany temperatury;  $F = 2\div 5$  (współczynnik zmian szybkości reakcji);  $\Delta T_F = 10^\circ\text{C}$ ;  $T_T$  i  $T_E$  w  $^\circ\text{C}$ . Wartość współczynnika  $F$  jest funkcją energii aktywacji ( $E_a$ ) podczas procesu starzenia, dla energii aktywacji z zakresu  $E_a = 80\div 120$  kJ/mol i temperatury  $T_T = 20\div 90^\circ\text{C}$ , współczynnik  $F = 3$  [9].

Przy tego typu badaniach trzeba zwracać uwagę na każdy szczegół, bowiem nawet wygląd powierzchni paliwa wskazuje na pewien

etap rozkładu lub zniszczenia pod wpływem czynników zewnętrznych. Wszystkie te aspekty należy analizować łącznie, bo tylko w ten sposób można prawidłowo prognozować przydatność HSPR, zarówno dotyczące bezpiecznego przechowywania jak i eksploatacji.

Połączenie wiedzy na temat szybkości degradacji mechanicznej paliwa z wynikami analiz strukturalnych, powinno umożliwić prognozowanie bezpiecznej eksploatacji układów napędowych zapewniających prawidłowe, niezawodne działanie silników raketowych na HSPR.

Badania starzeniowe są ważne także z punktu widzenia bezpieczeństwa środowiskowego bowiem zapobiegają: niekontrolowanym samozapłonom paliwa w miejscu składowania; zniszczeniu lub samozapłonowi silnika raketowego w trakcie pracy; użytkowaniu paliwa o obniżonych parametrach balistycznych oraz zagrożeniu zdrowia i życia osób zatrudnionych w zakładach przemysłu obronnego związanych z produkcją HSPR.

### Literatura

1. Layton L.H.: *Chemical structural aging studies on an HTPB propellant*. AFRPL-TR-75-13, 1975.
2. STANAG 4581 (Edition 1), *Assessment of ageing characteristics of composite propellants containing an inert binder*. 2006.
3. Judge M.D.: *An investigation of composite propellant accelerated ageing mechanism and kinetics*. Propell. Explos. Pyrotech. 2003, 28, 3.
4. Cerri S., Bohn M.A., Menke K., Galfetti L.: *Ageing behaviour of composite rocket propellant formulations investigated by DMA, SGA and GPC*. NATO 6, RTO-MP-AVT-176.
5. Florczak B.: *Effect of additives on properties of composite solid propellants* (in Polish). Przem. Chem. 2012, 91, 9.
6. STANAG No. 4506 (Edition 1), *Explosive materials, physical/mechanical properties uniaxial tensile test*. 2000.
7. Shekhar H.: *Prediction and comparison of shelf life of solid rocket propellants using Arrhenius and Berthelot equations*. Propell. Explos. Pyrotech. 2011, 36, 4.
8. Bohn M.A., Cerri S.: *Ageing behaviour of composite rocket propellant formulations investigated by DMA, SGA and GPC, Presentation on the NDIA 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS)*. International Progress in insensitive munitions and energetic materials, 11-14 Oct 2010, Munich, Germany.
9. Cerri S., Bohn M.A., Menke K., Galfetti L.: *Ageing behaviour of HTPB based rocket propellant formulations*. Cent. Eur. J. Energ. Mater., 2015, 6, 2.

Patrycja Walentyna SANECKA jest studentką Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

\*Dr inż. Bogdan FLORCZAK, prof. IPO jest absolwentem Wydziału Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej (1976). Doktorat na Wydziale Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej (1990). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wysokoenergetycznych w szczególności stałych paliw raketowych, inżynieria materiałowa.

Jest autorem lub współautorem 70 artykułów w prasie naukowo technicznej i autorem lub współautorem 60 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Jest współautorem 26 patentów i 9 zgłoszeń patentowych.

e-mail: florczak@ipo.waw.pl, tel. 609 819 698

Prof. dr hab. inż. Andrzej MARANDA ukończył studia w roku 1971 Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej. Obecnie pracuje w Wojskowej Akademii Technicznej oraz w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych, ochrona środowiska. Jest autorem i współautorem pięciu monografii, 20. patentów oraz ponad 500. publikacji zamieszczonych w czasopiśmie naukowych oraz prezentowanych na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych.

e-mail: amaranda@wat.edu.pl, tel. 22 683 75 41