



ZWIĘKSZENIE ENERGETYCZNOŚCI α,ω - DIHYDROKSPOLIBUTADIENU (HTPB) WYKORZYSTYWANEGO W STAŁYCH HETEROGENICZNYCH PALIWACH RAKIETOWYCH

INCREASING THE ENERGY OF α,ω -DIHYDROXYPOLIBUTADIENE (HTPB) USED IN SOLID HETEROGENEOUS ROCKET PROPELLANT

Piotr PRASUŁA, *prasulap@witu.mil.pl*, ORCID:0000-0001-5053-2046

Politechnika Warszawska, Szkoła Doktorska nr 1, Wydział Chemiczny,
Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych – *The Laboratory of High Energy Materials at Chemical Faculty, Doctorate School #1 of Warsaw's Polytechnique*

Beata SZTEJTER *sztejterb@witu.mil.pl*,

Piotr KASPRZAK, *kasprzak@witu.mil.pl*, ORCID: 0000-0002-8911-4682

Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia – *The Military Institute of Armament Technology*

Michał CHMIELAREK, ORCID: 0000-0002-2091-4120

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych
The Laboratory of High Energy Materials at Chemical Faculty of Warsaw's Polytechnique

DOI 10.5604/01.3001.0016.1154

Streszczenie: Stałe heterogeniczne paliwa raketowe (SHPR) cieszące się dużą popularnością oraz szerokim zastosowaniem w przemyśle zbrojeniowym (silniki napędowe pocisków kierowanych oraz przeciwlotnicze rakiety dalekiego, bliskiego i średniego zasięgu) posiadają inertne lepiszcza, które znacząco wpływają na końcowe parametry użytkowe ładunków napędowych. W pracy przeprowadzono modyfikację popularnego lepiszcza HTPB polegającą na wprowadzeniu grup azydowych do łańcucha polimeru podczas trzech różnych syntez. Otrzymano związki o różnej zawartości grup eksplozoforowych, które zostały poddane ocenie kompatybilności z podstawowymi składnikami SHPR: chloranem(VII) amonu i adypinianem dioktylu. Następnie przeprowadzono wstępne badania aplikacyjne otrzymanej pochodnej HTPB, wykazując potencjał otrzymanego energetycznego polimeru oraz możliwości jego zastosowania jako lepiszcza w stałych heterogenicznych paliwach raketowych.

Słowa kluczowe: HTPB, energetyczne lepiszcze, grupy azydowe

Abstract: Solid heterogeneous rocket propellants (SHRP), which are very popular and widely used in the armaments industry (guided missile propulsion engines and long-range, short-range and medium-range anti-aircraft rockets) have inert binders that significantly affect the final performance parameters of propulsion charges. In this study, the popular HTPB binder was modified by introducing azide groups into the polymer chain during three different syntheses. Compounds with different content of explosive groups were obtained and tested for compatibility with the essential SHRP components: ammonium chlorate(VII) and dioctyl adipate. Then, preliminary application tests of the obtained HTPB derivative were carried out, showing the potential of the obtained energetic polymer and the possibility of its use as a binder in solid heterogeneous rocket fuels.

Keywords: HTPB, energetic binder, azide groups

1. Wstęp

Jednym z głównych składników stałych heterogenicznych paliw raketowych (SHPR) jest lepiszcze, którego rolę pełni najczęściej związek wielkocząsteczkowy – polimer. Podstawowym zadaniem lepiszcza jest związanie w osnowie polimerowej stałych dodatków paliwa, a po przeprowadzeniu procesu utwardzania ładunku, utworzenie zwartej masy stanowiącej gotowe kompozytowe paliwo raketowe. Wybór odpowiedniego lepiszcza oraz określenie jego udziału w paliwie jest niezbędne w celu zaprojektowania SHPR o pożądanych charakterystykach energetycznych, balistycznych oraz trwałości chemicznej i fizycznej [1-3].

Największą popularność w roli lepiszcza zyskał α,ω -dihydroksypolibutadien (HTPB), którego łańcuch główny złożony jest z merów 1,4-trans, 1,4-cis oraz 1,2-vinyl. Taka budowa polimeru skutkuje nadaniem mu właściwości adhezyjnych oraz zwiększeniem odporności na bodźce mechaniczne, na skutek ich dobrego rozpraszania. Ponadto, poliuretany pochodzące z HTPB, otrzymane podczas procesu utwardzania paliw, charakteryzują się elastycznością, wytrzymałością na rozciąganie oraz niską temperaturą zeszklenia wynoszącą $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O zastosowaniu α,ω -dihydrokypolibutadienu w stałych heterogenicznych paliwach raketowych zdecydowała również jego niska lepkość pozwalająca na wprowadzenie dużej zawartości stałych składników paliwa, łatwa dostępność i niskie koszty produkcji oraz ułatwiająca kontrolę procesu stechiometryczności reakcji grup hydroksylowych polimeru z diizocyanianami, prowadząca do utwardzenia paliwa [2, 4, 5]. HTPB, pomimo licznych zalet, posiada znaczącą wadę. Polimer ten jest związkiem inertnym, co skutkuje koniecznością stosowania większej ilości utleniacza w masie paliwowej oraz wpływa na zmniejszenie

1. Introduction

One of the main ingredients of the solid heterogeneous rocket propellants (SHRP) is a binder which usually is a high-molecular polymer. The main task of the binder is to keep together the solid additives of the propellant within the polymer's netting and to produce a solidified form of final composite rocket propellant after its hardening. Selection of suitable binder and determination of its role for the propellant is necessarily needed to design SHRP with required energetic and ballistic characteristics, and chemical and physical stabilities [1-3].

The most widely used binder is α,ω -dihydroxy-polybutadiene (HTPB) having the main chain composed of 1,4-trans, 1,4-cis and 1,2-vinyl meres. Such structure of the polymer contributes to its adhesive properties and to increased resistance against mechanical stimulations in effect of their good scattering. Moreover, the polyurethanes originating from HTPB, and received at hardening of propellants, are characterised by elasticity, resistance against tension, and low temperature of glass transition $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The application of α,ω -dihydroxy-polybutadiene in solid heterogeneous rocket propellants was also decided by its low viscosity allowing the introduction of a great amount of solid propellant ingredients, and low costs of production, and the stoichiometry of reaction of polymer hydroxyl groups with di-isocyanates causing the hardening of the propellant [2, 4, 5]. Despite numerous advantages the HTPB has a significant drawback. The polymer is an inert composition what effects the need for using a greater amount of an oxidiser within the propellant mass and diminishes the specific pulse of the solid heterogene-

impulsu właściwego stałych heterogenicznych paliw raketowych [6].

W celu wyeliminowania inertności lepiszcza i poprawy właściwości ładunków raketowych, trwają liczne prace nad syntezą oraz zastosowaniem wysokoenergetycznych polimerów. Dotychczas badane modyfikacje lepiszcz mające na celu zwiększenie ich energetyczności charakteryzują się cechami ograniczającymi zakres ich stosowania, np. brak kompatybilności z innymi składnikami paliw, trudny proces przetwórstwa ładunków z udziałem energetycznego polimeru oraz niewystarczające właściwości mechaniczne paliw po utwardzeniu [7, 8]. Z tego powodu powszechnie stosowany α,ω -dihydroksypolibutadien poddaje się modyfikacjom. HTPB posiada wiązania podwójne oraz terminalne atomy węgla (α -C), które mogą zostać wykorzystywane w celu wprowadzenia grup eksplozoforowych do łańcucha polimeru i otrzymania pochodnych HTPB charakteryzujących się nowymi właściwościami. Podczas przeprowadzania modyfikacji HTPB grupy hydroksylowe nie powinny przereagować, aby umożliwić ich późniejszą reakcję z diizocyjanianami podczas procesu utwardzania paliwa [9, 10].

W literaturze odnotowano otrzymanie pochodnych HTPB zawierających grupy nitroestrowe [11, 12], nitrowe [13-16], azydkowe [17, 18] oraz grupy nitroestrowe i azydkowe jednocześnie [19]. Łańcuch polimerowy HTPB został również zmodyfikowany poprzez przyłączenie do terminalnych atomów węgla cząsteczek bogatych w azot [10, 20-23]. Celem przeprowadzanych modyfikacji jest uzyskanie związków o zwiększonej energetyczności, mogących znaleźć zastosowanie jako lepiszcze w SHPR, zachowując jednocześnie unikalne właściwości HTPB [4].

Obiecującymi grupami eksplozoforowymi są grupy azydkowe $-N_3$. Zaletą wspomnianych grup, biorąc pod uwagę zastosowanie w sta-

ous rocket propellants [6].

In order to eliminate the inertness of the binder and increase the performance of rocket charges an intense work is carried out over the synthesis and application of high-energetic polymers. The modifications of binders which were performed up to now and were aimed to increase their energetic performance can be characterised by some features limiting their wide application, e.g. the lack of compatibility with other components of propellants, and difficult processing of the chargers containing the energetic polymer, and insufficient mechanical properties of propellants after curing [7, 8]. For this reason the commonly used α,ω -dihydroxy-polybutadiene is subjected to modifications. HTPB has double bonds and terminal carbon atoms (α -C) which can be used to introduce explosophoric groups into the polymer chain and to receive derivatives of HTPB with new properties. At the modification of HTPB the hydroxyl groups cannot enter into reaction as they have to react later with di-isocyanates at the process of propellant curing [9, 10].

The literature noted the receiving of HTPB derivatives containing nitro-ester groups [11, 12], and nitro [13-16], and azide [17, 18], and combined nitro-ester and azide groups [19]. The HTPB polymer chain was also modified by attaching some molecules abundant with nitrogen to terminal atoms of carbon [10, 20-23]. The applied modifications are aimed to get the compositions with increased energetic performance which can be used as a binder for SHRP at preservation of unique properties of HTPB [4].

The azide groups $-N_3$ seem to be promising explosophoric groups. The advantage of the above mentioned groups, concerning application in solid heterogeneous rocket

łych heterogenicznych paliwach raketowych, jest wydzielanie dużej energii w wyniku ich rozkładu (355 kJ/mol). Ponadto, podczas procesu rozkładu grup azydkowych wytwarzany jest jedynie nieszkodliwy dla środowiska azot, który jest produktem o małym ciężarze cząsteczkowym w formie gazowej, co przyczynia się do zwiększenia wydajności wytwarzanych ładunków raketowych. Pochodne związków zawierające grupy $-N_3$ charakteryzują się dużą gęstością, wysoką szybkością spalania oraz stabilnością termiczną [24-26].

W niniejszej pracy przeprowadzono trzy reakcje modyfikacji HTPB polegające na wprowadzeniu grup azydkowych do łańcucha głównego polimeru, a następnie zbadano właściwości otrzymanych pochodnych. Efektem końcowym badań było wytypowanie pochodnej w celu wytworzenia testowego stałego heterogenicznego paliwa raketowego oraz określenie jego podstawowych właściwości.

2. Część eksperymentalna

2.1. Odczynniki chemiczne

W celu usunięcia wody z α,ω -dihydroksypolibutadienu, polimer poddano procesowi odgazowania. HTPB powoli podgrzano do momentu uzyskania temperatury 120 °C, jednocześnie mieszając przy obniżonym ciśnieniu (5 mbar). Polimer kondycjonowano przez 30 minut w warunkach izotermicznych (120 °C). Następnie odłączono pompę próżniową, polimer ochłodzono, zamknięto i przechowywano w temperaturze 0 °C.

Pozostałe odczynniki chemiczne (cz.d.a.) wykorzystano bez wstępnego oczyszczania.

2.2. Metody badań

Do określenia właściwości pochodnych HTPB wykorzystano następujące metody badawcze:

propellants, is production of high energy in effect of their decomposition (355 kJ/mol). Moreover, during decomposition of azide groups only the environmentally unharmed nitrogen is produced which in gaseous state has a low molecular mass contributing to the efficiency of manufactured rocket charges. The derivatives of compounds with groups $-N_3$ are characterised by high density, and high rate of burning, and thermal stability [24-26].

The paper describes three modification reactions of HTPB based on introduction of azide groups into the chain of main polymer, and the tested properties of received derivatives. Selection of a derivative for production of a sample of solid homogeneous rocket propellant and identification of basic properties was the final effect of these tests.

2. Experimental Part

2.1. Chemical Reagents

Water contained in α,ω -dihydroxypolybutadiene polymer was removed by degasification. The HTPB was stirred and slowly heated to temperature 120 °C under the pressure reduced to (5 mbar). Polymer was seasoned within 30 minutes in isothermal conditions (120 °C). Next, the vacuum pump was disconnected, polymer was cooled and contained for storing at temperature 0 °C.

Other chemical reagents (pure for analyses) were used without any prior cleaning.

2.2. Testing Methods

Following testing methods were used for identification of properties of HTPB derivatives:

- Spektroskopia w podczerwieni – analizy wykonano za pomocą spektrometru FT-IR Spectrum Two (PerkinElmer) z wykorzystaniem przystawki ATR wyposażonej w kryształ diamentowy. Widma w podczerwieni zarejestrowano w zakresie 4000 - 450 cm^{-1} ;
- Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) – analizy wykonano w atmosferze azotu (przepływ gazu 25 ml/min) za pomocą urządzenia DSC250 (TA Instruments), w zakresie temperatur 0 – 450 $^{\circ}\text{C}$, z szybkością wzrostu temperatury 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wykorzystano niehermetyczne naczynka aluminiowe Tzero z pokrywką, zaprasowane za pomocą ręcznej prasy, stosując naważki w zakresie 2,00 - 2,40 mg;
- Analiza termogravimetryczna (TGA) - analizy wykonano w atmosferze azotu (przepływ gazu 25 ml/min) za pomocą urządzenia TGA5500 (TA Instruments), w zakresie temperatur do 550 $^{\circ}\text{C}$, stosując szybkość wzrostu temperatury 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wykorzystano otwarte naczynka aluminiowe, stosując naważki w zakresie 2,00 - 2,40 mg. Badanie kompatybilności metodą termogravimetryczną przeprowadzono zgodnie z STANAG 4147 (edycja 3). Analizy wykonano z szybkością wzrostu temperatury 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, z wykorzystaniem zmniejszonych naważek (0,48 – 0,52 mg) w stosunku do wytyczonych mas w dokumentach standardyzacyjnych;
- Analiza termogravimetryczna SDT - analizę termogravimetryczną przeprowadzono z użyciem termoanalyzera SDT650 (TA Instruments), w atmosferze azotu (przepływ gazu 25 ml/min), w zakresie temperatur do 600 $^{\circ}\text{C}$ z szybkością wzrostu temperatury 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wykorzystano naczynka korundowe otwarte, stosując naważki z zakresu 1,45 - 1,52 mg;
- Analiza elementarna - analizy wykonano z użyciem analizatora CHNS, model Vario EL III (Elementar) w
- Infrared spectroscopy – analyses were performed using spectrometer FT-IR Spectrum Two (PerkinElmer) with adapter ATR comprising a diamond crystal. The infrared spectra were recorded on the range 4000 - 450 cm^{-1} ;
- Differential scanning calorimetry (DSC) – analyses were made in nitrogen atmosphere (flow of the gas 25 ml/min) using instrument DSC250 (TA Instruments) within temperatures 0 – 450 $^{\circ}\text{C}$, at temperature increase rate 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. There were used air untightened aluminium vessels Tzero with a cover pressed by a hand press, and portions were taken on the range 2.00 – 2.40 mg;
- Thermogravimetric analysis (TGA) – analyses were made in nitrogen atmosphere (rate of gas flow 25 ml/min) using instrument TGA5500 (TA Instruments) up to temperatures of 550 $^{\circ}\text{C}$, at temperature increase rate 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Open aluminium vessels were used with the portions 2.00 – 2.40 mg. The compatibility was tested by thermogravimetric method due to the STANAG 4147 (edition 3). The analyses were made at reduced portions (0.48 – 0.52 mg) regarding the weights recommended in standardisation documents;
- Thermogravimetric analysis SDT – thermogravimetric analysis was carried out using thermo-analyser SDT650 (TA Instruments) in nitrogen atmosphere (rate of gas flow 25 ml/min) up to temperature of 600 $^{\circ}\text{C}$ at temperature increase rate 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Open corundum cups were used with portions within 1.45 – 1.52 mg;
- Elementary analysis – the analysis was made using analyser CHNS, model Vario EL III (Elementar) in the Laboratory of Analytical Chem-

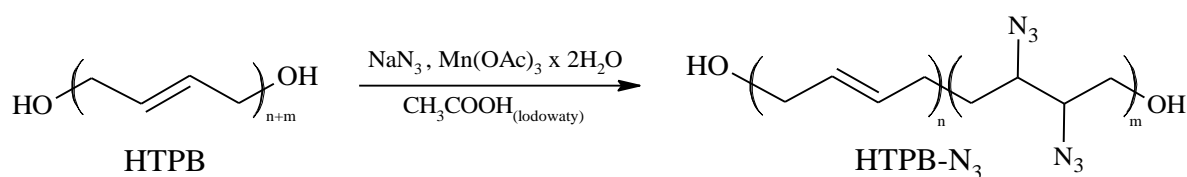
Zakładzie Chemii Analitycznej Politechniki Warszawskiej;

- Pomiar kaloryczności - analizy wykonano z użyciem kalorymetru adiabatyicznego IKA WERKE C2000. Stałą kalorymetru wyznaczono za pomocą prochu wzorcowego (nitroglicerynowego) o kaloryczności 4898 J/g. Stosowano naważki o masie 0,5 g.

2.3. Droga syntezy nr 1

Wprowadzenie grup azydkowych do łańcucha głównego HTPB zostało zrealizowane podczas jednoetapowej syntezy.

W środowisku lodowatego kwasu octowego (CH_3COOH) przeprowadzono reakcję niezmodyfikowanego HTPB z azydkiem sodu (NaN_3) i dihydratem octanu manganu(II) ($\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [18]. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat otrzymywania HTPB- N_3 z użyciem NaN_3 i $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w środowisku $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{lodowaty})}$ [18]

Fig. 1. Scheme of receiving HTPB- N_3 by using NaN_3 and $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in environment of $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{icy})}$ [18]

W kolbie okrągłodennej wyposażonej w chłodnicę zwrotną umieszczono 3,5 g HTPB, 4 g NaN_3 , 3,3 g ($\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz 40 ml lodowatego CH_3COOH . Zawartość naczynia reakcyjnego wymieszano, a temperaturę łaźni olejowej podwyższano do momentu zaobserwowania zmiany zabarwienia mieszaniny z koloru ciemnobrązowego na kolor żółty/jasnopomarańczowy. Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną przelano do wody destylowanej i ekstrahowano CH_2Cl_2 . Fazę organiczną przemyto nasyconym, wodnym roztworem NaHCO_3 i solanką, a następnie wy-

istry of Warsaw's Polytechnique;

- Measurement of calorificity – the analyses were made using adiabatic calorimeter IKA WERKE C2000. Specific constant of the calorimeter was identified by the reference powder (nitro-glycerine powder) with calorificity 4898 J/g. The portions with the mass 0.5 g were used.

2.3. Synthesis Process nr 1

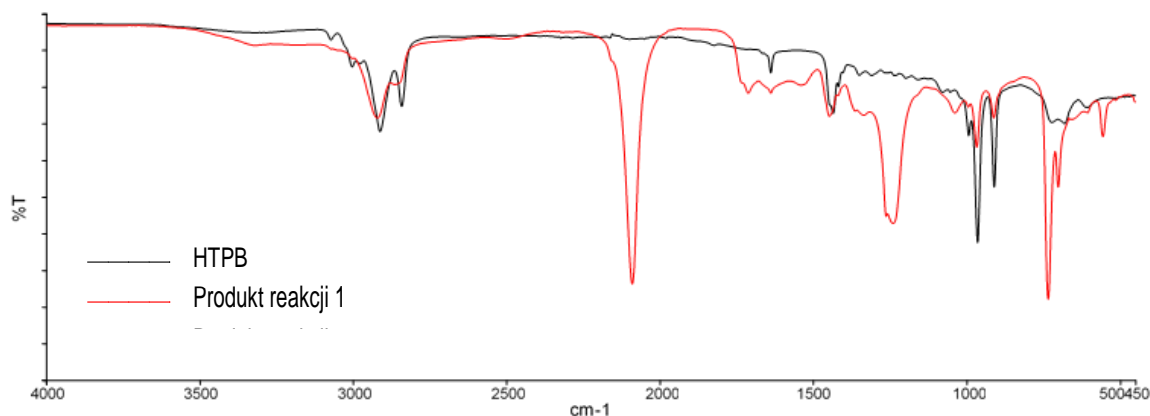
The azide groups were introduced to HTPB main chain during a single-stage synthesis.

Reaction of unmodified HTPB with sodium azide (NaN_3) and dihydrate of manganese acetate (II) ($\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was carried out in the environment of the icy acetic acid (CH_3COOH) [18]. The scheme of the reaction is shown in Fig. 1.

In the flask with a rounded bottom and a return cooler was put 3.5 g HTPB, 4.0 g NaN_3 , 3.3 g ($\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), and 40 ml of icy CH_3COOH . The content of the reactive vessel was stirred and the temperature of oil bath was increased to the moment when a change of mixture's colour from a dark brown into a yellow/clear-orange was observed. Cooled reactive mixture was poured over to the distilled water and CH_2Cl_2 was extracted. The organic phase was washed through by the saturated water solution of NaHCO_3 and the saltwater, and

suszono nad bezwodnym Na_2SO_4 . Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując produkt w postaci czarnego ciała stałego.

next it was dried over the anhydrous Na_2SO_4 . The solvent was vaporised under the reduced pressure to get the product of a black solid body.



Rys. 2. Porównanie widm FT-IR niezmodyfikowanego HTPB i HTPB- N_3 otrzymanego na drodze syntezy nr 1

Fig. 2. Comparison of FT-IR spectra for unmodified HTPB and HTPB- N_3 received in synthesis process # 1

Widma FT-IR substratu (HTPB) oraz przykładowego produktu drogi syntezy nr 1 (rysunek 2) zawierają pasma absorpcyjne drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych wiązań C-H grup metylenowych ($\nu_{\text{C-H, asym}}$: 2930 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H, sym}}$: 2880 cm^{-1}) oraz widoczne jest zmniejszenie intensywności pasm pochodzących od izomerów wiązań podwójnych 1,2-vinyl ($\gamma_{\text{C=C(1,2-vinyl)}}$: 911 cm^{-1}) i 1,4-trans ($\gamma_{\text{C=C(1,4-trans)}}$: 964 cm^{-1}) w porównaniu do wyjściowego HTPB. Dodatkowe pasma, niewystępujące w HTPB, wskazują na drgania rozciągające asymetryczne oraz symetryczne wiązań grup azydkowych ($\nu_{\text{N}_3, \text{ asym}}$: 2090 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}_3, \text{ sym}}$: 1240 cm^{-1}) [27, 28]. Zmiana intensywności pasm drgań wiązań podwójnych oraz pojawienie się nowych pasm świadczą o konwersji wiązań podwójnych HTPB, skutkującej wprowadzeniem grup azydkowych do polimeru.

Analiza elementarna pozwoliła na określenie procentowej zawartości pierwiastków

FT-IR spectra of substrate (HTPB) and an exemplary product of synthesis process nr 1 (Fig. 2) include absorption bands of tensile vibrations for asymmetric and symmetric fixations C-H of methylene groups ($\nu_{\text{C-H, asym}}$: 2930 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H, sym}}$: 2880 cm^{-1}), and there is a reduction of intensity of bands originating from isomers with dual fixations 1,2-vinyl ($\gamma_{\text{C=C(1,2-vinyl)}}$: 911 cm^{-1}) and 1,4-trans ($\gamma_{\text{C=C(1,4-trans)}}$: 964 cm^{-1}) comparing to original HTPB. Additional bands, not existing in HTPB, indicate on asymmetric and symmetric tensile vibrations of fixations of azide groups ($\nu_{\text{N}_3, \text{ asym}}$: 2090 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}_3, \text{ sym}}$: 1240 cm^{-1}) [27, 28]. The change of bands intensity of vibrations in dual fixations confirms the conversion of dual fixations in HTPB resulting in introduction of azide groups to the polymer.

The elementary analysis identified the percentage content of elements in received derivatives, and among others the atoms of

w otrzymanych pochodnych, m.in. atomów azotu, które zostały wprowadzone do łańcucha HTPB w postaci grup azydkowych. Na drodze syntezy nr 1 otrzymano pochodne zawierające 20,49 – 28,71% atomów azotu w swojej budowie. Procentowe zawartości atomów azotu w produktach otrzymanych w wyniku syntez zestawiono w tabeli 1.

nitrogen which were introduced into the HTPB chain in the form of azide groups. The synthesis process #1 produced derivatives containing 20.49 – 28.71% of nitrogen atoms in their structure. Percentage content of nitrogen atoms in particular products received in effect of syntheses is compared in Table 1.

Tab. 1. Procentowa zawartość atomów azotu w otrzymanych modyfikacjach HTPB na drodze syntezy nr 1

Tab. 1. Percentage content of nitrogen atoms in received modifications of HTPB synthesis process # 1

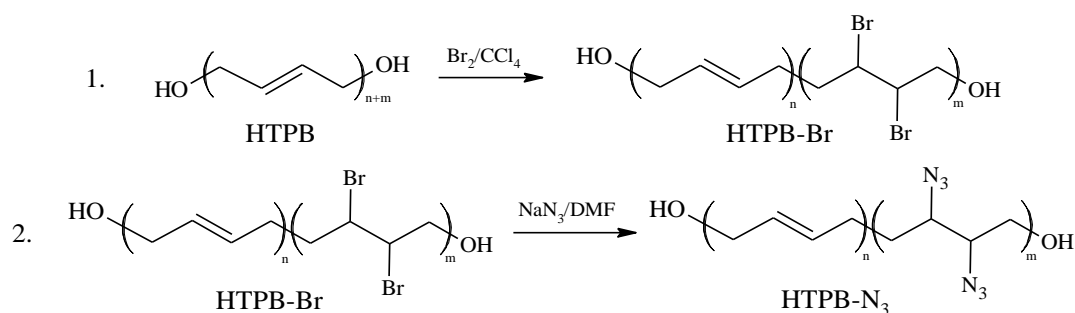
Lp. reakcji / Reaction #	1	2	3	4	5	6
Zawartość azotu [%] Content of nitrogen	25,02	28,71	20,49	23,95	26,43	27,63

2.4. Droga syntezy nr 2

Pochodną HTPB zawierającą grupy azydkowe otrzymano podczas dwuetapowej syntezy. W pierwszym etapie syntezy przeprowadzono addycję elektrofilową z użyciem bromu (Br_2). Podczas drugiego etapu reakcji wprowadzono grupy $-\text{N}_3$ z użyciem azydku sodu (NaN_3) do łańcucha polimeru podczas dwucząsteczkowej substytucji nukleofilowej [18]. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku 3.

2.4. Synthesis Process # 2

Derivative of HTPB containing the azide groups was received at double-stage synthesis. In the first stage of the synthesis the electrophile additions with the use of bromine (Br_2) was performed. In the second stage of reaction the groups $-\text{N}_3$ were introduced to polymer's chain by using sodium azide (NaN_3) during the bimolecular nucleophile substitution [18]. Scheme of the reaction is shown in Fig. 3.



Rys. 3. Schemat otrzymywania HTPB- N_3 z użyciem Br_2 i NaN_3 [18]

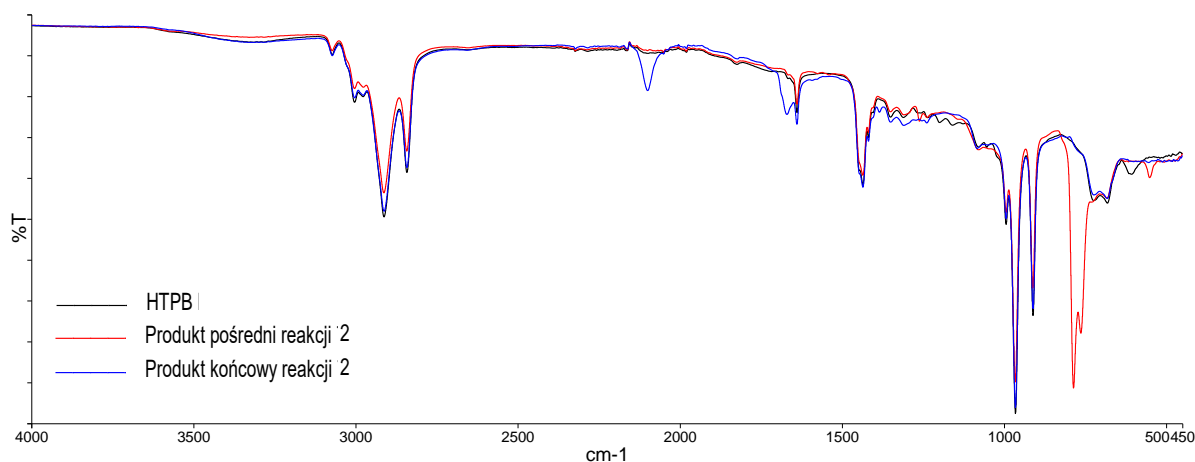
Fig. 3. Scheme of receiving HTPB- N_3 with the use of Br_2 and NaN_3 [18]

W kolbie okrągłodennej wyposażonej we wkraplacz rozpuszczono 10 g HTPB w CCl_4 . Do mieszaniny reakcyjnej o temperaturze 0 – 5 °C wkroplono roztwór Br_2 (1 ml)

In the rounded bottom flask with a dropper was dissolved 10 g of HTPB in CCl_4 . To reacting mixture with temperature 0 – 5 °C the solution of Br_2 (1 ml) in CCl_4

w CCl_4 (8 ml), bez dostępu światła. Po zakończeniu wkraplania, reakcję kondycjonowano przez 15 min. w ciemności. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt pośredni HTPB-Br w postaci jasnożółtej, lepkiej cieczy. Podczas drugiego etapu reakcji w kolbie okrągłodennej umieszczono 10 g produktu pośredniego, 100 ml DMF oraz 2,6 g NaN_3 . Mieszaninę reakcyjną wymieszano i kondycjonowano przez 24 h w $60\text{ }^\circ\text{C}$. Zawartość kolby wylano do wody destylowanej, a następnie ekstrahowano CH_2Cl_2 . Fazę organiczną przemyto nasyconym, wodnym roztworem NaCl i wysuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 . Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w postaci ciemnobrązowej, lepkiej cieczy.

(8 ml) was dropped without presence of light. When the dropping was ended the reagents were seasoned in the darkness within 15 min. The solvent was vaporised under the reduced pressure to get an intermediate product HTPB-Br in the form of a clear yellow sticky liquid. During the second stage of the reaction 10 g of the intermediate product, 100 ml of DMF and 2.6 g NaN_3 was put into the rounded bottom flask. The reacting mixture was stirred and seasoned within 24 h at $60\text{ }^\circ\text{C}$. The content of the flask was poured out into the distilled water and next extracted by CH_2Cl_2 . The organic phase was washed through by saturated water solution of NaCl and dried over the anhydrous Na_2SO_4 . The solvent was vaporised under the reduced pressure to get the product of a dark brown sticky liquid.



Rys. 4. Porównanie widm FT-IR niezmodyfikowanego HTPB, produktu pośredniego i końcowego otrzymanych na drodze syntezy nr 2

Fig. 4. Comparison of FT-IR spectra for unmodified HTPB, and intermediate and final products received in the synthesis process # 2

Widma FT-IR przykładowego produktu pośredniego oraz końcowego otrzymanych na drodze syntezy nr 2 (rysunek 4) zawierają pasma, charakterystyczne dla budowy HTPB ($\nu_{\text{C-H, asym}}$: 2914 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H, sym}}$: 2843 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$: 1639 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H}}$: 1435 cm^{-1} , $\gamma_{\text{C=C(1,4-trans)}}$: 964 cm^{-1} , $\gamma_{\text{C=C(1,2-vinyl)}}$: 911 cm^{-1} , $\gamma_{\text{C=}}$

The spectra FT-IR of the exemplary intermediate and final products received in the synthesis process # 2 (Fig. 4) include the bands which are typical for HTPB structure ($\nu_{\text{C-H, asym}}$: 2914 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H, sym}}$: 2843 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$: 1639 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H}}$: 1435 cm^{-1} , $\gamma_{\text{C=C(1,4-trans)}}$: 964 cm^{-1} , $\gamma_{\text{C=C(1,2-vinyl)}}$: 911 cm^{-1} , $\gamma_{\text{C=}}$

$\nu_{C(1,4-cis)}$: 681 cm^{-1}) wskazujące na zachowanie struktury polimeru w otrzymanych związkach. Widmo produktu pośredniego charakteryzuje się obecnością dodatkowego pasma wskazującego na drganie rozciągające wiązania C-Br (ν_{C-Br} : 550 cm^{-1}), które zostało utworzone w wyniku konwersji wiązania podwójnego HTPB, o czym świadczy zmniejszenie intensywności pasm izomerów 1,4-trans, 1,4-cis, 1,2-vinyl. W wyniku podstawienia grup bromkowych w HTPB grupami azydkowymi w drugim etapie syntezy, pasmo drgań pochodzące od wiązania C-Br zastępowane jest w produkcie końcowym pasmem drgań rozciągającym asymetrycznym wiązania grupy azydkowej ($\nu_{-N_3, asym}$: 2090 cm^{-1}) [27, 28].

Otrzymane modyfikacje HTPB na drodze syntezy nr 2 zawierały w swojej budowie grupy azydkowe. Zawartość azotu w badanych związkach w postaci grup $-N_3$, wyznaczona podczas analizy elementarnej, wyniosła 1,75 – 2,31%. Procentowe zawartości atomów azotu w poszczególnych produktach otrzymanych w wyniku syntez zestawiono w tabeli 2.

$\nu_{C(1,4-cis)}$: 681 cm^{-1}) indicating on preservation of polymer structure in received compounds. The spectrum of intermediate product is characterised by presence of an additional band indicating the tensile vibration of fixation C-Br (ν_{C-Br} : 550 cm^{-1}) which was created in effect of a conversion of dual fixation HTPB, what is confirmed by diminished intensity of bands of 1,4-trans, 1,4-cis, 1,2-vinyl isomers. In effect of substitution of bromide groups in HTPB by azide groups, in the second stage of synthesis, the band of vibrations originating from the fixation C-Br is replaced in the final product by the band of asymmetric tensile vibrations of the azide group fixation ($\nu_{-N_3, asym}$: 2090 cm^{-1}) [27, 28].

The modifications of HTPB received in synthesis process # 2 included azide groups in their structure. Content of nitrogen in investigated compounds in form of $-N_3$ groups identified at the elementary analysis was 1.75 – 2.31%. Percentage of nitrogen atoms in particular products received in effect of syntheses is shown in Table 2.

Tab. 2. Procentowa zawartość atomów azotu w otrzymanych modyfikacjach HTPB na drodze syntezy nr 2
Tab. 2. Percentage of nitrogen atoms in received modifications of HTPB due to synthesis process # 2

L.p. reakcji / Reaction #	7	8	9	10	11
Zawartość azotu [%] Nitrogen percentage	2,06	1,75	1,99	2,31	1,77

2.5. Droga syntezy nr 3

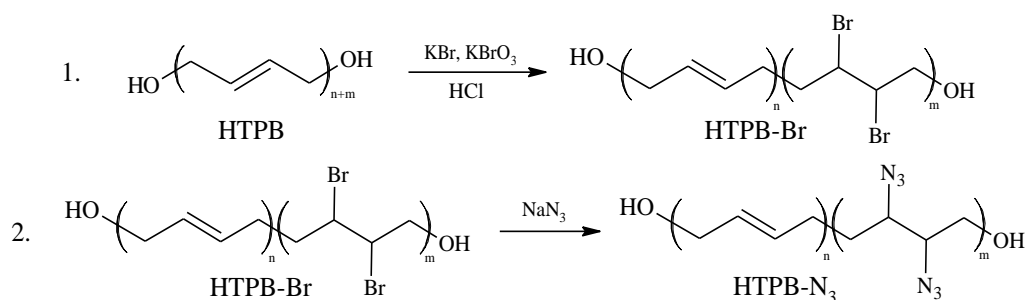
W wyniku dwuetapowej syntezy otrzymano pochodną HTPB z grupami azydkowymi. Podczas pierwszego etapu, w środowisku kwaśnym, wprowadzono grupy bromkowe (-Br) do HTPB z użyciem bromku potasu (KBr) oraz bromianu(V) potasu ($KBrO_3$). W drugim etapie reakcji z użyciem azydku sodu, grupy bromkowe uległy sub-

2.5. Synthesis Process # 3

In effect of double-stage synthesis a derivative of HTPB was received with azide groups. During the first stage, in the acid environment, bromide groups (-Br) are introduced to HTPB with the use of potassium bromide (KBr) and potassium bromate(V) ($KBrO_3$). In the second stage of the reaction with the use of sodium azide the bromide

stytucji, a do łańcucha polimeru wprowadzono grupy azydkowe [18]. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku 5.

groups were substituted and the azide groups were introduced to the polymer's chain [18]. Scheme of the reaction is shown in Fig. 5.



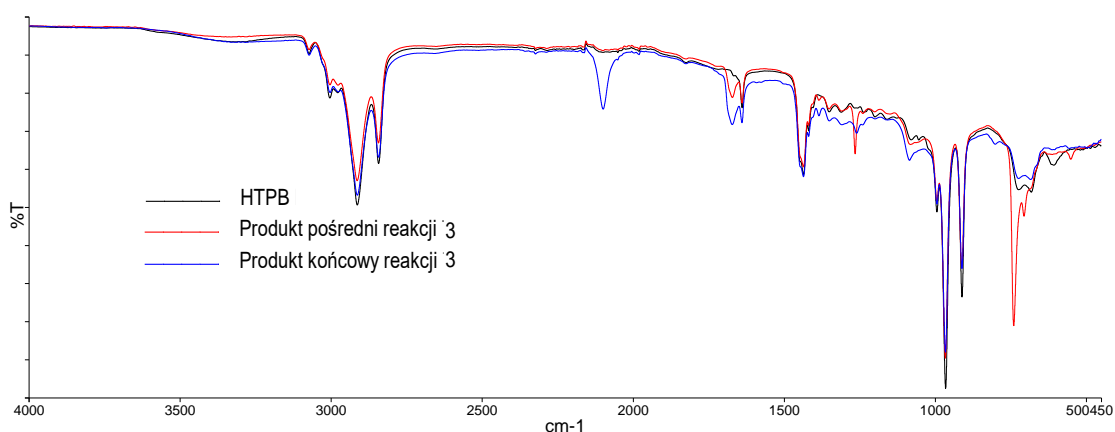
Rys. 5. Schemat otrzymywania HTPB-N₃ z użyciem KBr, KBrO₃ oraz NaN₃ [18]
 Fig. 5. Scheme of receiving HTPB-N₃ with the use of KBr, KBrO₃ and NaN₃ [18]

W kolbie okrągłodennej rozpuszczono 10 g HTPB w CH₂Cl₂. Do zawartości naczynia reakcyjnego dodano roztwór KBrO₃ (1,1 g) i KBr (3,7 g) w 30 ml wody oraz 16,8 ml roztworu HCl (stęż. 35 – 38%) w wodzie destylowanej przygotowanego w stosunku 1:1. Mieszaninę reakcyjną wymieszano i kondycjonowano przez 2 h w ciemności, w temperaturze 25 °C. Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano nasyconym, wodnym roztworem NaHCO₃, nasyconym wodnym roztworem NaCl oraz suszono nad bezwodnym Na₂SO₄. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując produkt pośredni w postaci jasnożółtej, lepkiej cieczy. Drugi etap reakcji z wykorzystaniem produktu pośredniego został przeprowadzony w sposób analogiczny do drugiego etapu reakcji opisanego w punkcie 2.4 niniejszej pracy. Otrzymano produkt końcowy w postaci pomarańczowego żelowanego związku.

Widma FT-IR przykładowego produktu pośredniego oraz produktu końcowego drogi syntezy nr 3 (rysunek 6) charakteryzują się obecnością pasm absorpcyjnych analogicznych do pasm absorpcyjnych widm FT-IR opisanych w punkcie 2.4.

In the rounded bottom flask 10 g of HTPB was solved in CH₂Cl₂. Into the content of the reaction vessel it was added the solution of KBrO₃ (1.1 g) and KBr (3.7 g) in 30 ml of water and 16.8 ml solution of HCl (intensity 35 – 38%) in the distilled water prepared in relation 1:1. The reactive mixture was stirred and seasoned within 2 h in the dark at temperature 25 °C. The reactive mixture was extracted by the saturated aqueous solution of NaHCO₃, saturated aqueous solution of NaCl, and it was dried over the dehydrated Na₂SO₄. The solvent was vaporised under the reduced pressure to get the intermediate product in the form of a clear yellow sticky liquid. The second stage of the reaction using the intermediate product was carried out in the same way as the second stage of reaction described in chapter 2.4 of the paper. The final product was received in the form of an orange gelled compound.

Spectra FT-IR of an exemplary intermediate and final products of synthesis process # 3 (Fig. 6) are characterised by the presence of absorption bands identical to absorption bands of FT-IR spectra described in chapter 2.4.



Rys. 6. Porównanie widm FT-IR niezmodyfikowanego HTPB, produktu pośredniego i końcowego otrzymanych na drodze syntezy nr 3

Fig. 6. Comparison of FT-IR spectra for unmodified HTPB, and the intermediate and final products received in the synthesis process # 3

Podczas analizy elementarnej określono procentową zawartość azotu, który został wprowadzony do łańcucha HTPB w postaci grup azydkowych. Na drodze syntezy nr 3 otrzymano pochodne zawierające 2,34 – 3,09 % atomów azotu w swojej budowie. Procentowe zawartości atomów azotu w poszczególnych produktach otrzymanych w wyniku syntezy zestawiono w tabeli 3.

During the elementary analysis the percentage of nitrogen introduced to HTPB chain in the form of azide groups was established. The synthesis process # 3 provided derivatives containing 2.34 – 3.09 % of nitrogen atoms in their structure. Percentages of nitrogen atoms in particular products received in effect of syntheses are compared in Table 3.

Tab. 3. Procentowa zawartość atomów azotu w otrzymanych modyfikacjach HTPB na drodze syntezy nr 3
Tab. 3. Percentages of nitrogen atoms in the received modifications of HTPB in synthesis process # 3

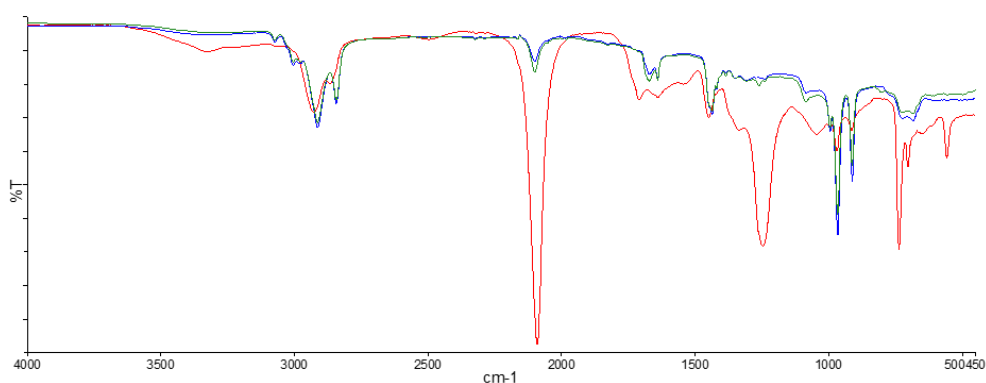
L.p. reakcji / Reaction #	12	13	14	15
Zawartość azotu [%] / Nitrogen percentage	2,34	3,09	2,55	2,99

2.6. Porównanie dróg syntezy

Zmodyfikowany HTPB z grupami azydkowymi uzyskano za pomocą trzech różnych syntez (droga syntezy nr 1, 2 i 3). Otrzymane pochodne polimeru różniły się od siebie zawartością grup azydkowych, co wpłynęło na właściwości końcowe produktu. Na rysunku 7 przedstawiono porównanie widm FT-IR produktów reakcji uzyskanych na drodze syntezy nr 1, 2 i 3.

2.6. Comparison of Synthesis Processes

The modified HTPB with azide groups was received in three different processes of synthesis (synthesis process # 1, 2 and 3). Received derivatives of the polymer have different percentages of azide groups what affected the final properties of the product. Comparison of FT-IR spectra for the products of reaction received in synthesis processes # 1, 2 and 3 is shown in Fig. 7.



Rys. 7. Widma FT-IR produktów otrzymanych w wyniku drogi syntezy nr 1, 2 i 3

Fig. 7. Spectra FT-IR for products received in synthesis processes # 1, 2 and 3.

Największą intensywność pasma drgania asymetrycznego rozciągającego pochodzącego od wiązania grupy azydkowej (2100 cm^{-1}) zaobserwowano podczas analizy produktów otrzymanych zgodnie z drogą syntezy nr 1. Analogiczne pasmo widma FT-IR produktu drogi syntezy nr 3, cechuje się zmniejszoną intensywnością w porównaniu do produktów drogi syntezy nr 1. Produkty otrzymane w drodze syntezy nr 2 opisane są pasmem drgań wiązań grup azydkowych cechującym się najmniejszą intensywnością spośród zsyntezowanych pochodnych HTPB.

Zawartość azotu, określona na podstawie analizy elementarnej w pochodnych HTPB otrzymanych na drodze syntezy nr 1, 2 i 3, została zestawiona w tabeli 4.

The greatest intensity of the band for asymmetric tensile vibration originating from the azide fixation (2100 cm^{-1}) was observed at analyses of products received in synthesis process # 1. Identical band of FT-IR spectrum for product of synthesis process # 3 is characterised by lower intensity comparing to products of the synthesis process # 1. Products received in synthesis process # 2 are described by the band of vibrations of azide groups fixations with the lowest intensity among synthesised derivatives of HTPB.

Percentage of nitrogen, established on the basis of the elementary analysis in derivatives of HTPB received in synthesis processes # 1, 2 and 3, is shown in table 4.

Tab. 4. Procentowa zawartość atomów azotu w otrzymanych modyfikacjach HTPB

Tab. 4. Percentage of nitrogen atoms in received modifications of HTPB

Droga syntezy nr 1 <i>Synthesis process # 1</i>	Droga syntezy nr 2 <i>Synthesis process # 2</i>	Droga syntezy nr 3 <i>Synthesis process # 3</i>
20,49 - 28,71% at. N	1,76 - 2,31% at. N	2,34 - 3,09% at. N

Największa liczba grup azydkowych została wprowadzona do α,ω -dihydroksypolibutadienu stosując metodykę drogi syntezy nr 1 (zawartość atomów azotu 20,49 - 28,71%), natomiast najmniejsza ilość azotu w postaci

The greatest number of azide groups was introduced to α,ω -dihydroxy-polybutadiene using methodology of synthesis process # 1 (content of nitrogen atoms 20.49 – 28.71%), and the lowest amount of nitrogen in the form

grup azydkowych została wprowadzona do łańcucha głównego polimeru w wyniku drogi syntezy nr 2 (zawartość azotu 1,76 - 2,31%).

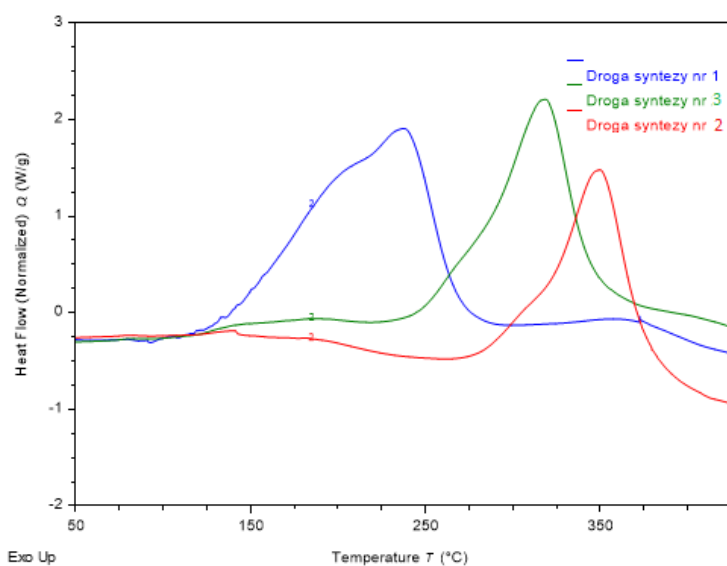
Na rysunku 8 przedstawiono krzywe DSC otrzymanych pochodnych HTPB podczas drogi syntezy nr 1, drogi syntezy nr 2 oraz drogi syntezy nr 3.

Egzotermiczny pik rozkładu badanych związków wraz ze zwiększeniem liczby grup azydkowych w otrzymanych modyfikacjach HTPB ulega przesunięciu w stronę niższych temperatur. Rozkład produktów reakcji drogi syntezy nr 1 następuje w najniższych temperaturach, natomiast krzywa DSC produktów drogi syntezy nr 2 cechuje się rozkładem zachodzącym w najwyższej temperaturze.

of azide groups was introduced to the main polymer chain as a result of synthesis process #2 (percentage of nitrogen 1.76 – 2.31%).

Fig. 8 shows DSC signals for the HTPB derivatives received at synthesis process #1, synthesis process #2, and synthesis process #3.

Exothermic decomposition peak of investigated compounds is shifted towards the lower temperatures along with the increasing number of azide groups in the received modifications of HTPB. Decomposition of reaction products of synthesis process #1 occurs at the lowest temperatures, whereas the DSC curve for products of synthesis process #2 has the decomposition occurring at the highest temperature.



Rys. 8. Porównanie krzywych DSC otrzymanych pochodnych HTPB na drodze syntezy nr 1, 2 i 3

Fig. 8. Comparison of DSC curves for derivatives of HTPB received in synthesis processes #1, 2 and 3
Droga syntezy nr – Synthesis process #

Na rysunku 9 przedstawiono krzywe TGA otrzymanych pochodnych HTPB podczas drogi syntezy nr 1, drogi syntezy nr 2 oraz drogi syntezy nr 3.

Ze zwiększeniem liczby grup azydkowych w otrzymanych pochodnych HTPB zaobserwowano zwiększenie ubytku masy podczas pierwszego etapu analizy TGA.

W zależności od wybranej drogi syntezy pochodne HTPB charakteryzowały się inną postacią: czarne ciało stałe (droga syntezy nr 1), ciemnobrązowa lepka ciecz (droga syntezy

Fig. 9 presents TGA signals for HTPB derivatives received at synthesis process #1, synthesis process #2, and synthesis process #3.

The increased loss of the mass during the first stage of TGA analysis was observed along with the increased number of azide groups in received derivatives of HTPB.

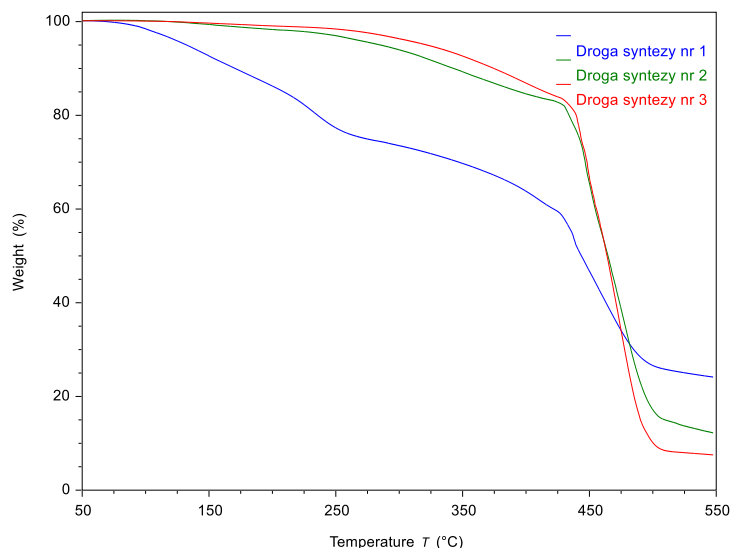
Depending on a chosen process of synthesis the derivatives of HTPB were characterised by different forms: black solid body (synthesis process #1), dark-brown sticky

nr 2) lub żelowany ciemnopomarańczowy polimer (droga syntezy nr 3). Przyczyną różnorodności postaci otrzymanych produktów, była inna zawartość grup azydkowych w łańcuchu polimeru. Zwiększenie ilości grup $-N_3$, przyczyniło się do utraty właściwości cieczy otrzymanych pochodnych HTPB.

liquid (synthesis process # 2), or gelled dark-orange polymer (synthesis process # 3). The products were received in different forms due to different contents of azide groups in polymer's chain. Increased number of groups $-N_3$ effected the loss of liquid properties by received HTPB derivatives.

Rys. 9. Porównanie krzywych TGA otrzymanych pochodnych HTPB na drodze syntezy nr 1, 2 i 3

Fig. 9. Comparison of TGA signals for HTPB derivatives received in synthesis processes #1, 2 and 3



Podsumowując powyższe wyniki badań oraz postać zsyntezowanych polimerów, wybrano drogę syntezy nr 2 w celu otrzymania produktu do wytworzenia testowych paliw raketowych oraz przeprowadzenia badań aplikacyjnych.

2.7. Badanie kompatybilności

Kompatybilność chemiczna lepszczą z pozostałymi komponentami obecnymi w paliwie jest właściwością decydującą o użyteczności badanego związku jako składnika SHPR. Przed wytworzeniem stałego heterogenicznego paliwa raketowego zawierającego HTPB z grupami azydkowymi zsyntezowanego na drodze syntezy nr 2, zbadano kompatybilność otrzymanego polimeru z podstawowymi składnikami paliw, takimi jak: pełniący rolę utleniacza chloran(VII) amonu oraz służący jako plastyfikator adypinian dioktylu.

Summarising the above results of tests and the form of synthesised polymers, the synthesis process # 2 was chosen to produce testing samples of rocket propellants and perform application tests.

2.7. Compatibility Tests

Chemical compatibility of binder and remaining components of the propellant decides about the usefulness of the investigated compound as an ingredient of SHRP. Before preparation of the solid heterogeneous rocket propellant containing HTPB with azide groups received in synthesis process # 2, the compatibility was investigated for obtained polymer and the basic ingredients of propellants, such as: oxidiser – ammonium chlorate(VII), and plasticizer – dioctyl adipate.

Kompatybilność związków z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej (TGA), ocenia się poprzez określenie różnicy pomiędzy eksperymentalnym ubytkiem masy badanej mieszaniny, a obliczeniowym ubytkiem masy mieszaniny (równanie 1).

$$(1) \quad W_R = W_M - W_{M,calc} = W_M - \frac{m_1 \cdot W_1 + m_2 \cdot W_2}{m_1 + m_2}$$

W_R – ubytek masy badanej mieszaniny wynikający z reakcji między jej składnikami [%],

W_M – eksperymentalny ubytek masy badanej mieszaniny [%],

$W_{M,calc}$ – obliczeniowy ubytek masy mieszaniny, zakładający brak reakcji pomiędzy jej składnikami [%],

W_1 – ubytek masy pierwszego składnika podczas analizy pojedynczego składnika [mg],

W_2 – ubytek masy drugiego składnika podczas analizy pojedynczego składnika [mg],

m_1 – masa pierwszego składnika w mieszaninie [mg],

m_2 – masa drugiego składnika w mieszaninie [mg].

Podczas oceny kompatybilności stosuje się następujące kryteria: jeżeli różnica zmiany masy eksperymentalnej (W_M) i obliczeniowej ($W_{M,calc.}$) wynosi mniej niż 4%, to badane składniki uznaje się za kompatybilne. Jeżeli różnica ta mieści się w zakresie od 4 do 20% istnieje pewien stopień kompatybilności, jednak wymagane są dalsze badania potwierdzające kompatybilność badanych składników. Wartość powyżej 20% wskazuje na brak kompatybilności pomiędzy składnikami [29].

W celu oceny kompatybilności HTPB- N_3 z chloranem(VII) amonu, wykonano analizę TGA poszczególnych składników, a następnie analizę ich mieszaniny w stosunku masowym 1:1, przy szybkości wzrostu temperatury 2 °C/min (rysunek 10).

Compatibility of compounds can be assessed by thermogravimetric analysis (TGA) as the difference between experimental loss of mass of the investigated mixture, and the calculated loss of mass of the mixture (equation 1).

W_R – the loss of mass of tested mixture resulting from the reaction of its ingredients [%],

W_M – experimental loss of mass of tested mixture [%],

$W_{M,calc}$ – calculated loss of mass of the mixture assuming the lack of reaction between its ingredients [%],

W_1 – loss of mass of first ingredient during the analysis of individual ingredient [mg],

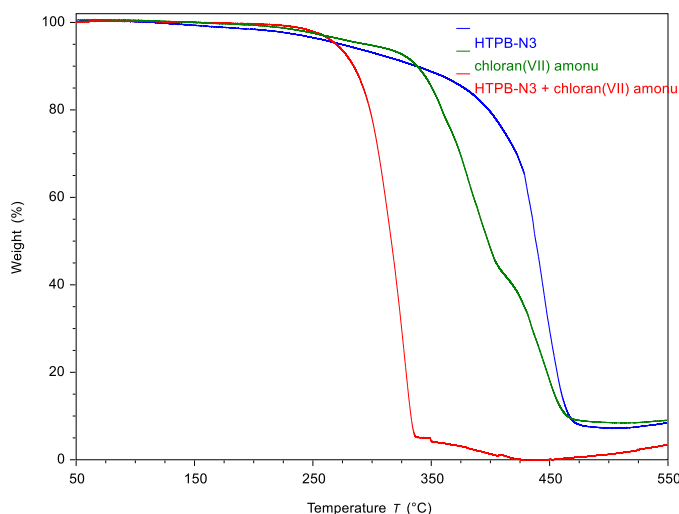
W_2 – loss of mass of second ingredient during the analysis of individual ingredient [mg],

m_1 – mass of first ingredient in the mixture [mg],

m_2 – mass of second ingredient in the mixture [mg].

Following criteria are used to evaluate the compatibility: if the difference between the changed experimental (W_M) and calculated mass ($W_{M,calc.}$) is lower than 4% then the investigated ingredients are compatible. If the difference is in the range from 4 to 20% then there is a certain degree of compatibility, but further tests are needed to confirm the compatibility of investigated ingredients. The value above 20% indicates the lack of compatibility between the ingredients [29].

Compatibility of HTPB- N_3 against ammonium chlorate(VII) was assessed by TGA analysis for particular ingredients and followed by the analysis of their mixture at the mass relation 1:1 at temperature increase rate 2 °C/min (Fig. 10).



Rys. 10 Krzywe TGA chloranu(VII) amonu, HTPB-N₃ oraz ich mieszaniny

Fig. 10. Curves of TGA for ammonium chlorate(VII), HTPB-N₃ and their mixture

Analizując mieszaninę chloranu(VII) amonu i HTPB-N₃, ocenę kompatybilności przeprowadzono uwzględniając ubytki masy mieszaniny i czystych składników w temperaturze odpowiadającej maksimum piku pochodnej masy po czasie ($\frac{dm}{dt}$) pierwszego etapu rozkładu mieszaniny: 382 °C. Wyznaczono następujące wartości:

$$W_M = 37,2\%,$$

$$W_{1(\text{HTPB-N}_3)} = 15,9\%,$$

$$W_{2(\text{chloran(VII) amonu})} = 97,5\%.$$

Na ich podstawie wyznaczono ubytek masy mieszaniny, zakładający brak reakcji między składnikami ($W_{M,calc.}$), który wynosi 58,0%. Następnie wyznaczono ubytek masy mieszaniny wynikający z reakcji pomiędzy jej składnikami (W_R) wynoszący -20,8%. Ujemna wartość W_R wskazuje na brak negatywnych reakcji zachodzących pomiędzy badanymi składnikami oraz na kompatybilność chloranu(VII) amonu i HTPB-N₃.

W celu oceny kompatybilności HTPB-N₃ i adypinianu dioktylu, wykonano analizę TGA poszczególnych składników oraz analizę ich mieszaniny w stosunku masowym 1:1, przy szybkości wzrostu temperatury 2 °C/min (rysunek 11).

Compatibility was assessed by analysing the mixture of ammonium chlorate(VII) and HTPB-N₃ and considering the losses of mass for the mixture and pure ingredients at temperature corresponding to the maximum of the mass time derivative peak ($\frac{dm}{dt}$) for the first stage of mixture decomposition: 382 °C. Following values were found:

$$W_M = 37.2\%,$$

$$W_{1(\text{HTPB-N}_3)} = 15.9\%,$$

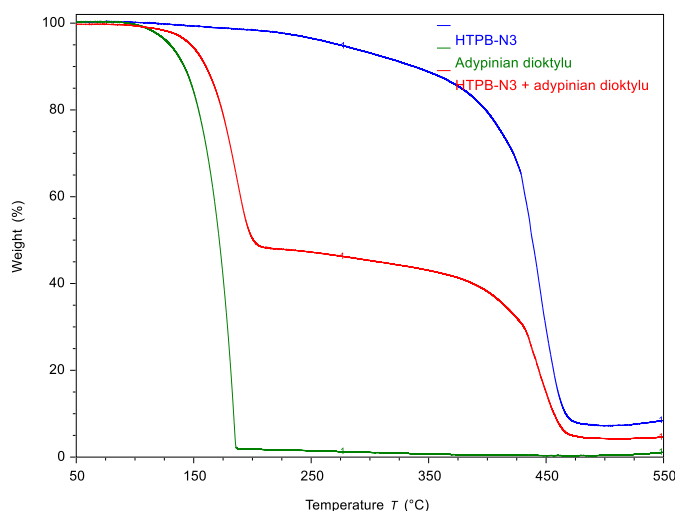
$$W_{2(\text{chloran(VII) amonu})} = 97.5\%.$$

Basing on them, the loss of mixture's mass was determined as 58.0%, assuming lack of reaction between ingredients ($W_{M,calc.}$). Next, the loss of mixture's mass resulting from reaction between its ingredients (W_R) was determined as equal to -20.8%. The negative value of W_R proves the lack of any negative reactions running between investigated ingredients, and the compatibility of ammonium chlorate(VII) and HTPB-N₃.

Compatibility of HTPB-N₃ and dioctyl adipate was assessed by TGA analysis of particular ingredients and their mixture at the mass relation 1:1, and temperature increase rate 2 °C/min (Fig. 11).

Rys. 11. Krzywe TGA adypinianu dioktylu, HTPB-N₃ oraz ich mieszaniny

Fig. 11. Curves of TGA for dioctyl adipate, HTPB-N₃ and their mixture



Analizując mieszaninę adypinianu dioktylu i HTPB-N₃, ocenę kompatybilności przeprowadzono uwzględniając ubytki masy mieszaniny i czystych składników w temperaturze 187 °C (maksimum piku pochodnej masy podczas ($\frac{dm}{dt}$) pierwszego etapu rozkładu mieszaniny). Otrzymano następujące wartości:

$$W_M = 35,0\%,$$

$$W_{1(\text{HTPB-N}_3)} = 1,6\% ,$$

$$W_{2(\text{adypinian dioktylu})} = 98,1\%.$$

Wyznaczony ubytek masy mieszaniny, zakładający brak reakcji między składnikami ($W_{M,\text{calc.}}$) wyniósł 51,4%, natomiast ubytek masy mieszaniny wynikający z reakcji pomiędzy jej składnikami (W_R) to -16,4%. Ujemna wartość W_R wskazuje na brak negatywnych reakcji zachodzących pomiędzy badanymi składnikami oraz na kompatybilność adypinianu dioktylu i HTPB-N₃.

2.8. Wytworzenie i właściwości paliwa

W celu zaobserwowania wpływu zsyntetyzowanej pochodnej HTPB zawierającej grupy azydkowe na właściwości stałych heterogenicznych paliw raketowych wykonano trzy ładunki testowe zawierające zmodyfikowany polimer. Paliwa raketowe zostały przygotowa-

Compatibility was assessed by analysing the mixture of dioctyl adipate and HTPB-N₃ and considering the losses of mass for the mixture and pure ingredients at temperature 187 °C (maximum of the mass time derivative peak ($\frac{dm}{dt}$) for the first stage of mixture decomposition). Following values were received:

$$W_M = 35.0\%,$$

$$W_{1(\text{HTPB-N}_3)} = 1.6\% ,$$

$$W_{2(\text{adypinian dioktylu})} = 98.1\%.$$

Loss of mixture's mass was determined as 51.4%, assuming lack of reaction between ingredients ($W_{M,\text{calc.}}$), and loss of mixture's mass resulting from reaction between its ingredients (W_R) was -16.4%. The negative value of W_R proves the lack of any negative reactions running between investigated ingredients, and the compatibility of dioctyl adipate and HTPB-N₃.

2.8. Propellant Properties & Preparation

Three testing charges were prepared from the modified polymer to assess the influence of synthesised derivative of HTPB, containing azide groups, on properties of solid heterogeneous rocket propellants. Rocket propellant was prepared in the

ne w Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych Politechniki Warszawskiej.

Jako utleniacz zastosowano dwie frakcje chloranu(VII) amonu o wielkości kryształów około 200 μm i 20 μm . Na matrycę polimerową składały się diizocyjanian dimerylu (DDI) oraz HTPB. W przypadku dwóch ładunków 5% lub 10% bazowego, niezmodyfikowany HTPB zastąpiono wcześniej otrzymanym HTPB-N₃. Dodatkami technologicznymi użytymi podczas przygotowania mieszanin paliwowych były: adypinian dioktylu (DOA), przeciwutleniacz AO 2246 i azyrydyna HX-752. Składy przygotowanych paliw zostały przedstawione w tabeli 5.

Laboratory of High Energetic Materials at the Warsaw's Polytechnique.

Two fractions of ammonium chlorate (VII) with crystal sizes ca. 200 μm and 20 μm were used as oxidiser. The polymer matrix consisted of dimer diisocyanate (DDI) and HTPB. In the case of two charges, with 5% or 10% base, the unmodified HTPB was replaced by the earlier received HTPB-N₃. Following technological additives were used at preparation of propellant mixtures: dioctyl adipate (DOA), anti-oxidiser AO 2246 and aziridine HX-752. Compositions of prepared propellants are shown in Table 5.

Tab. 5. Skład wytworzonych paliw

Tab. 5. Composition of prepared propellants

	0% HTPB-N ₃	5% HTPB-N ₃	10% HTPB-N ₃
	Zawartość procentowa składnika [%] Percentage of ingredient		
HTPB	8,40	7,98	7,56
HTPB-N ₃	-	0,42	0,84
AP200, AP20	86,84		
DOA	2,40		
DDI	1,75		
AO 2246, HX-752	0,61		

Paliwa raketowe przygotowano w laboratoryjnym mieszalniku planetarnym, model PML 1 (Netzsch). Ustawiono temperaturę płaszczka mieszalnika na poziomie 65 °C za pomocą termostatu i rozpoczęto dozowanie składników. Komponenty paliw zmieszano pod zmniejszonym ciśnieniem. Po zakończeniu procesu mieszania, mieszalnik laboratoryjny został zapowietrzony, a przygotowane masy paliwowe przeniesiono do podgrzewanego lejka zalewowego, będącego częścią komory próżniowej służącej do zalewu paliw raketowych. Ładunki zalewano do specjalnych form w warunkach próżni. Formy z paliwami

Rocket propellants were prepared in a laboratory planetary stirrer, model PML 1 (Netzsch). Before feeding the ingredients the temperature of stirrer's jacket thermostat was set at 65 °C. Components of the propellant were mixed under the reduced pressure. After completing the process of mixing, the laboratory stirrer was pressurised by air and prepared mass of propellant was transferred into the heated pouring funnel which was a part of the vacuum chamber used for feeding of rocket propellants. The charges were poured into special moulds under the vacuum conditions. The

umieszczono w suszarce laboratoryjnej o temperaturze 65 °C w celu przyspieszenia procesu sieciowania.

W celu zaobserwowania wpływu HTPB-N₃ na właściwości przygotowanych stałych heterogenicznych paliw raketowych, wyznaczono ich kaloryczność (tabela 6). Otrzymane wyniki są średnią dwóch pomiarów.

moulds with propellant were placed in a laboratory drier at temperature 65 °C to speed the process of netting.

The influence of HTPB-N₃ on properties of prepared solid heterogeneous rocket propellants was evaluated by identification of their calorificity (Table 6). Received results are the mean of two measurements.

Tab. 6. Kaloryczność wytworzonych paliw raketowych

Tab. 6. Caloricity of prepared rocket propellants

0% HTPB-N ₃		5% HTPB-N ₃		10% HTPB-N ₃	
5762 J/g	1375 cal/g	6076 J/g	1450 cal/g	6003 J/g	1433 cal/g

Paliwa zawierające HTPB-N₃ charakteryzują się wyższą kalorycznością w porównaniu do paliwa niezawierającego zmodyfikowanego HTPB (0% HTPB-N₃).

W przypadku paliwa 5% HTPB-N₃, w którym zastąpiono 5% wyjściowego HTPB odnotowano wyższy wzrost kaloryczności (314 J/g) niż w przypadku paliwa, w którym zastąpiono 10% HTPB (241 J/g).

Wykorzystując analizę termogravimetryczną wyznaczono właściwości termiczne przygotowanych paliw raketowych. Interpretując krzywe ubytku masy (rysunek 12), wyznaczono procentowy ubytek masy ładunków. Otrzymane wartości zestawiono w tabeli 7.

Propellants containing HTPB-N₃ are characterised by higher calorificity than those without modified HTPB (0% HTPB-N₃).

In the case of propellant with 5% of HTPB-N₃, where 5% of final HTPB was replaced, the increase of calorificity was higher (314 J/g) than in the case of propellant with replaced 10% of HTPB (241 J/g).

Thermal properties of prepared rocket propellants were identified using the thermogravimetric analysis. Percentages of the lost mass of charges were determined by interpretation of curves for the losses of charge mass (Fig. 12). Received values are compared in Table 7.

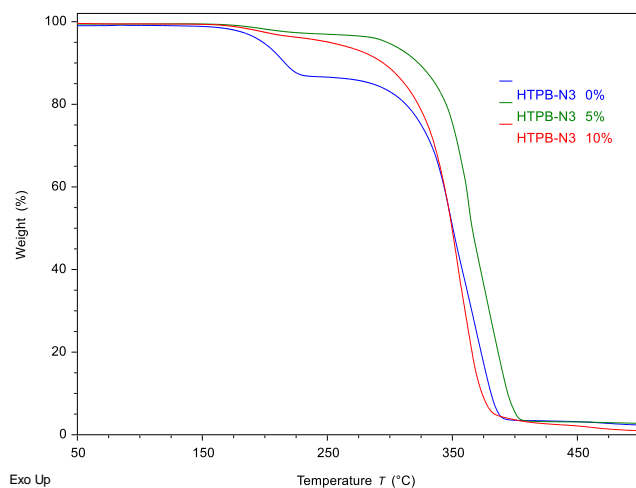
Tab. 7. Procentowy ubytek masy wytworzonych paliw raketowych

Tab. 7. Percentages of the lost mass for prepared rocket propellants

0% HTPB-N ₃			5% HTPB-N ₃			10% HTPB-N ₃		
Ubytek masy [%] <i>Loss of mass</i>		Całkowity ubytek masy [%] <i>Complete loss of mass</i>	Ubytek masy [%] <i>Loss of mass</i>		Całkowity ubytek masy [%] <i>Complete loss of mass</i>	Ubytek masy [%] <i>Loss of mass</i>		Całkowity ubytek masy [%] <i>Complete loss of mass</i>
I etap <i>Stage</i>	II etap <i>Stage</i>		I etap <i>Stage</i>	II etap <i>Stage</i>		I etap <i>Stage</i>	II etap <i>Stage</i>	
11,8	84,6	96,4	2,7	94,0	96,7	2,9	95,0	97,9

Paliwo 0% HTPB-N₃, niezawierające pochodnej HTPB, w wyniku wzrostu temperatury do 600 °C, charakteryzuje się dwuetapowym rozkładem. Obecność HTPB-N₃ w stałych heterogenicznych paliwach rakietowych przyczyniła się do znacznego zmniejszenia procentowego ubytku masy podczas pierwszego etapu rozkładu, jednocześnie powodując rozkład próbek paliwa w wyższych temperaturach. Wszystkie przygotowane paliwa charakteryzują się podobnym całkowitym ubytkiem masy.

Propellant with 0% of HTPB-N₃, i.e. without any derivative of HTPB, is characterised by a two-staged decomposition at temperature increase to 600 °C. Presence of HTPB-N₃ in solid heterogeneous rocket propellants effected a significant reduction of percentage loss of the mass in the first stage of decomposition, and at the same time caused decomposition of propellant samples at higher temperatures. All prepared propellants are characterised by similar total loss of mass.



Rys. 12 Porównanie krzywych ubytku masy wytworzonych paliw

Fig. 12. Comparison of curves of the lost mass for received propellants

Na rysunku 12 przedstawiono krzywe termogravimetryczne uzyskane za pomocą termoanalizatora SDT trzech wytworzonych ładunków.

Fig. 12 presents thermogravimetric curves received by thermos-analyser SDT for three prepared charges.

3. Podsumowanie

Przeprowadzenie reakcji na drodze syntezy 1, 2 oraz 3 skutkowało otrzymaniem pochodnych HTPB o różnej zawartości grup azydowych w łańcuchu głównym. Optymalizacja opisanych reakcji, mogłaby pozwolić na otrzymanie energetycznego lepiszcza (zazydkowanego HTPB), które rozwiązałoby problem inertności polimerów stosowanych w stałych heterogenicznych paliwach rakietowych, poprawiając jednocześnie parametry ładunków napędowych.

3. Summary

Reactions in synthesis processes 1, 2, and 3 were used to receive derivatives of HTPB with different contents of azide groups in the main chain. Optimisation of described reactions could allow for receiving an energetic binder (HTPB with azide addition) to solve the problem of inertness of polymers used in solid heterogeneous rocket propellants, and improve performance of propulsion charges, by the same.

Testing solid rocket propellant with

Wytworzono testowe stałe paliwa raketowe z udziałem zazydkowanego HTPB. Ich wyższa kaloryczność oraz przesunięcie rozkładu w kierunku wyższych wartości temperatur w porównaniu do paliw niezawierających zmodyfikowanego polimeru, uzasadniło przydatność tego polimeru w dalszych pracach rozwojowych dotyczących inertnych związków wielkocząsteczkowych w roli lepiszcza.

Oprócz polepszenia parametrów użytkowych wytworzonych paliw, zwiększenie stabilności termicznej ładunków, pozwala na wzrost bezpieczeństwa podczas użytkowania oraz składowania środków bojowych zawierających zaproponowany materiał.

the presence of the azide added HTPB was prepared. The usefulness of this polymer for further development work on inert high-molecular compounds as the binders was proved by their higher calorificity and shifting of decomposition towards higher temperatures comparing to propellants without the modified polymer.

Apart of improved performance of prepared propellants, the higher thermal stability of charges increases the safety of usage and storage of combat assets containing the proposed material.

Literatura / Literature

- [1] Agrawal J.P., *High Energy Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010, 209-215.
- [2] Rarata G., Surmacz P., *Współczesne stałe raketowe materiały pędne, Pr. Inst. Lotnictwa*, 2009, 7(202), 112-124.
- [3] Florczak B. (Ed.), *Stale heterogeniczne paliwa raketowe na bazie kauczuku HTPB*, Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa, 2016, 15-40, ISBN 9788391492246.
- [4] Chmielarek M., Maksimowski P., Gołofit T., Cieślak K., Pawłowski W., Tomaszewski W., *Modyfikowanie HTPB (α,ω -dihydroksypolibutadienu) w reakcjach estryfikacji, silanizacji, epoksydacji i uwodornienia*, Materiały Wysokoenergetyczne, 2018, 10, 30-45.
- [5] Chmielarek M., Skupiński W., Wieczorek Z., Dziura R., *α,ω -dihydroksypolibutadie (HTPB). Właściwości i otrzymywanie*, *Przem. Chem.*, 2012, 91(9), 1803-1807.
- [6] Santhana P. G. K., Ayyaswamy K., Nayak S.K. *Review: Hydroxy Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Applications* Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2013, 50, 128-138.
- [7] Shankar R. M., Roy T. K., Jana T., *Terminal Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene: an energetic binder for propellant*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 114, 732-741.
- [8] Zhang Q., Shu Y., Liu N., Lu X., Shu Y., Wang X., Mo H., Xu M., *Hydroxyl Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Application of these Modifiers in Propellants and Explosives*, Central European Journal of Energetic Materials, 2019, 16(2), 153-193.
- [9] Mahanta A. K. *Synthesis, characterization and catalytic activities of hydroxyl terminated polybutadiene-grafted-bis-(cyclopentadienyl)iron polymers*, Indian School of Mines, Dhanbad, Applied Chemistry, 2012.
- [10] Sankar R.M., Saha S., Meera K.S., Jana T., *Functionalization of hydroxyl terminated polybutadiene with biologically active fluorescent molecule*, *Bull. Mater. Sci.*, 2009, 32(5), 507-514.
- [11] Colclough M.E., Paul N.C.; *Nitrated Hydroxyl-terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties*; ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, DC, 1996.

- [12] Florczak B., Bogusz R., Skupiński W., Chmielarek M., Dzik A., *Study of the Effect of Nitrated Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (NHTPB) on the Properties of Heterogeneous Rocket Propellants*, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 2015, 12(4), 841-854.
- [13] Pant C.S., Santosh Mada S.S.N.M., Banerjee S., Khanna P.K., *Single Step Synthesis of Nitro-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene*, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2013, 35, 1- 6.
- [14] Ashrafi M., Fakhraian H. and Dehnavi M.A., *Synthesis, Characterization and Properties of Nitropolybutadiene as Energetic Plasticizer for NHTPB Binder*, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2017, 42, 269-275.
- [15] Ghayeni H.R., Razeghi R., Kazemi F. and Olayaei A., *An Efficient Synthesis, Evaluation of Parameters and Characterization of Nitro-Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (Nitro-HTPB)*, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2018, 43, 1-10.
- [16] Ghayeni H.R., Razeghi R., Kazemi F. and Olayaei A. „*Synthesis and characterization of nitro-functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene using N-iodosuccinimide*” *Polym. Bull.*, 2020, 77, 4993-5004.
- [17] Lillya C. P., Juang R. H., Chien J. C., *Synthesis of Azido-Polymers of Butadiene*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 1505-1516.
- [18] Pant C. S., Santosh Mada S. S. N. M., Mehilal, Banerjee S., Khanna P. K., *Synthesis of Azide Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene*, *J. Energ. Mater.*, 2016, 34, 440-449.
- [19] Ghayeni H.R., Razeghi R., Olyaei A., Roosta S.T., *An efficient synthesis of new azide-nitro-hydroxyl-terminated polybutadiene by NaN_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$* , *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2018, 43, 1-6.
- [20] Sankar R.M., Roy T.K., Jana T., *Functionalization of hydroxyl terminated polybutadiene by pol-yazido nitrogen rich molecules*, *Bull. Mater. Sci.*, 2011, 34, 4, 745-754.
- [21] Sikder B.K., Jana T., *Effect of Solvent and Functionality on the Physical Properties of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB)-Based Polyurethane*, *ACS Omega* 2018, 3, 3004-3013.
- [22] Nikje M.M.A., Hajifatheali H. *Synthesis and characterization of terminally functionalized and epoxidized hydroxyl-terminated polybutadiene*, *Polym. Bull.* 2012, 68, 973-982.
- [23] Rao B.N. , Prakash Yadav P.J., Malkappa K., Jana T., *Triazine functionalized hydroxyl terminated polybutadiene polyurethane: Influence of triazine structure*, *Polymer*, 2015, 77, 323-333.
- [24] Leciejewski Z. K., Cudziło S. *Kierunki rozwoju miotających materiałów wybuchowych w aspekcie wymagań przyszłościowej broni palnej*, *Materiały Wysokoenergetyczne* 2011, Tom 3, 64-71.
- [25] Ang H. G., Pisharath S., *Energetic Polymer. Binders and Plasticizers for Enhancing Performance*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012, 5-19.
- [26] Badgajar D.M., Talawar M.B., Asthana S.N., Mahulikar P.P., *Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview*, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 151, 289-305.
- [27] Zieliński W. (Ed.), *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995, 594-622.
- [28] Silverstein R. M., Bassler G. C., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1970, 72-117.
- [29] NATO, Standardization Agreement, *STANAG 4147. Explosives, Chemical Compatibility with Munition Components (Non-nuclear applications)*, edition 3, 2001, 12-16.

