



**BADANIA WŁAŚCIWOŚCI WYBRANEGO HOMOGENICZNEGO
PALIWA RAKIETOWEGO PRZED I PO PRZYŚPIESZONYM STARZENIU**
**RESEARCH OF HOMOGENEOUS SOLID ROCKET PROPELLANT
PROPERTIES BEFORE AND AFTER ACCELERATED AGEING**

Magdalena CZERWIŃSKA, Agnieszka ŻMUDA-GOŁĘBIEWSKA, Piotr PRASUŁA
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyński St., 05-220 Zielonka, Poland
Author's e-mail address: czervinskam@witu.mil.pl

DOI 10.5604/01.3001.0013.1675

Streszczenie: W procesie przechowywania znaczący wpływ na prawidłowe zadziałanie ziarna paliwa raketowego oraz całego silnika raketowego mają zachodzące w nim reakcje chemiczne i procesy fizyczne, takie jak ubytek stabilizatora, migracja i parowanie nitrogliceryny, rozkład łańcuchów nitroglicerynowych i nitrocelulozowych itp. Właściwości termiczne i mechaniczne stałych materiałów raketowych badano za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA). Jest to skuteczna i bezpieczna technika, która umożliwia uzyskanie wielu informacji o badanej próbce w jednym cyklu pomiarowym. Szczególną uwagę zwrócono na wyznaczenie temperatury zeszklenia badanego paliwa raketowego. Ponadto zastosowano różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i termogravimetrię (TG). Określono energię aktywacji. W obliczeniach kinetycznych zastosowano metody Kissingera i Ozawy. Średnią masę cząsteczkową nitrocelulozy i jej rozkład przed i po przyspieszonym starzeniu mierzono techniką chromatografii żelowej (GPC). Badania właściwości mechanicznych, termicznych i fizycznych paliwa raketowego mogą pomóc w jego lepszym projektowaniu, w opracowywaniu bardziej wydajnych procesów produkcyjnych, w dostosowaniu poszczególnych etapów produkcji w celu ulepszenia właściwości produktu końcowego lub nawet mogą zostać wykorzystane do przeprojektowania całego procesu produkcji.

Słowa kluczowe: homogeniczne paliwo raketowe, DSC, GPC, DMA, przyspieszone starzenie

Abstract: Chemical reactions and physical processes such as stabilizer depletion, migration and evaporation of nitroglycerine, decomposition of nitroglycerine and nitrocellulose chains, etc. have a significant impact on the proper reaction of rocket propellant grains and operation of rocket motors over the storage time. Thermal and mechanical properties of solid rocket propellants were studied with the use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) method. It is an effective and safe technique providing information about the sample in a single run. Special attention was paid to determination of glass transition temperature of tested rocket propellant. Moreover the differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) were used. Energy of activation was determined. Kissinger and Ozawa methods were applied in kinetic calculations. The average molecular weights of nitrocellulose and its distribution before and after accelerated ageing were measured with the gel permeation chromatography technique (GPC). Studies of mechanical, thermal and physical properties can help to improve rocket propellant designing process and to re-design or develop more efficient manufacturing processes for tailoring final product properties.

Keywords: homogeneous rocket propellants, DSC, GPC, DMA, accelerated ageing

1. Wstęp

Starzenie się materiałów wybuchowych miotających może być spowodowane kilkoma różnymi procesami:

- chemicznymi (utlenianie, proces rozkładu),
- fizycznymi (działanie wilgotności, przenikanie składników),
- mechanicznymi (naprężenie, odkształcenie podczas cyklicznych zmian temperatur, obciążenie wibracyjne) [1-2].

Proces starzenia paliwa raketowego może spowodować nieprawidłowe zadziałanie lub nawet wybuch silnika raketowego. Bardzo ważne jest opracowanie charakterystyki stałych paliw raketowych, określenie wpływu zmian częstotliwości, amplitudy i temperatury na właściwości paliwa, tym samym na prawidłową pracę silnika raketowego.

Skutecznymi metodami badania właściwości fizykochemicznych stałych paliw raketowych są: dynamiczna analiza mechaniczna (DMA), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) oraz chromatografia żelowa (GPC).

Dynamiczna analiza mechaniczna pozwala na przeprowadzenie badań materiałów w szerokim zakresie temperatur z wykorzystaniem próbek o małych rozmiarach [2-3]. Zgodnie z dokumentem STANAG 4540 [4] temperatura zeszklenia stałych paliw raketowych powinna być określona jako maksimum krzywej modułu stratności (E'').

DSC jest techniką umożliwiającą pomiar różnicy energii dostarczanej do próbki badanej oraz referencyjnej, które ogrzewane są w takich samych warunkach. Analiza termiczna jest szczególnie przydatna do wyznaczania parametrów kinetycznych rozkładu termicznego materiałów wybuchowych, bardzo ważnych z punktu widzenia bezpieczeństwa podczas eksploatacji amunicji. Energia aktywacji rozkładu stałego paliwa raketowego może być obliczona za pomocą nieizotermicznych metod Kissingera [13] oraz Ozawy [14].

Autorzy artykułów [5-7] przedstawili wyniki badań stałych materiałów raketowych ze szczególnym naciskiem na określenie temperatury zeszklenia. Musanic i in. [8-11] zaprezentowali wyniki badań właściwości mechanicznych dwubazowych paliw raketowych po

1. Introduction

Ageing of explosive materials may be caused by following different processes:

- Chemical (oxidation, decomposition),
- Physical (moisture, interaction/ migration of components),
- Mechanical (stresses, strains due to cyclic temperature changes, vibration loads) [1-2].

The ageing of rocket propellant may be a reason of its malfunction or even explosion. Therefore, it is important to know the characteristics of solid rocket propellants describing the impact of changes of frequency and amplitude, and the temperature, into properties of propellant and finally into the proper operation of the rocket motor.

Such methods as dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and gel chromatography (GPC) have proved to be efficient for investigations of physical-chemical properties of solid rocket propellants.

Dynamic mechanical analysis is used for testing the materials on the wide range of temperatures by using small size samples [2-3]. According to STANAG 4540 document [4] the glass transition temperature for rocket solid propellants has to be determined as a maximum of loss modulus (E'') function.

DSC is a technique measuring difference of energies delivered to tested and reference samples which are heated up at identical conditions. Thermal analysis is especially useful at identification of kinetic parameters for thermal decomposition of explosive materials which is extremely essential for the safe use of ammunition. Energy of activation of decomposition for solid rocket propellants may be calculated by Kissinger's [13] and Ozawa's [14] non-isothermal methods.

Authors of papers [5-7] presented results of solid rocket propellants tests, stressing out determination of the glass transition temperature. Musanic et al. [8-11] presented the results of tests for mechanical properties of double base rocket

przyspieszonym procesie starzenia. Musanic wykonał badania właściwości mechanicznych i termicznych paliw raketowych, starzonych w sposób przyspieszony w temperaturze 90°C w zależności od czasu starzenia.

Chromatografia żelowa (odmiana chromatografii kolumnowej) służy do pozyskiwania informacji o rozkładzie masy cząsteczkowej nitrocelulozy, który jest bardzo ważnym parametrem w analizie polimerów. Dzięki tej technice w łatwy sposób można zmierzyć wartości liczbowej i wagowej średniej masy cząsteczkowej nitrocelulozy (NC) zawartej w materiałach wybuchowych miotających.

GPC służy głównie do rozdzielania polimerów i cząsteczek organicznych pod względem ich rzeczywistej wielkości w roztworze – objętości hydrodynamicznej, tzn. efektywnej średnicy kłębka polimeru w roztworze, która jest zależna zarówno od masy cząsteczkowej polimeru, jak i od jego oddziaływania z rozpuszczalnikiem. Masa cząsteczkowa polimeru jest ściśle związana z rozmiarem cząsteczek w roztworze. Zasada rozdzielania opiera się na wnikanii cząsteczek do porów wypełnienia kolumny – metoda ta charakteryzuje się brakiem oddziaływań chemicznych [15].

W niniejszym artykule wykonano badania zmian właściwości termicznych i mechanicznych homogenicznego stałego paliwa raketowego. Badania właściwości mechanicznych przeprowadzono zgodnie z dokumentem STANAG 4540, natomiast badania właściwości termicznych przeprowadzono zgodnie z dokumentem STANAG 4515.

2. Warunki badań

2.1. Metoda przyspieszonego starzenia

Badane próbki stałych paliw raketowych poddano przyspieszonemu starzeniu zgodnie z dokumentem AOP-48 [12] w podwyższonych temperaturach, co odwzorowywało składowanie w temperaturze 25°C przez określony okres w sposób izotermiczny, podany w tabeli 1.

propellants after accelerated ageing. Musanic has investigated the dependence of thermal and mechanical properties of rocket propellants on the time of accelerated ageing at temperature of 90°C.

Gel permeation chromatography (version of column chromatography) provides information about distribution of the molecular weight of nitrocellulose, a very important parameter in analysis of polymers. The technique provides a simple way for measurement of the number-average and weight-average molecular weights of nitrocellulose (NC) included in propellants.

GPC is generally used to separate polymers and organic molecules according to their real size in the solution – hydrodynamical volume, i.e. the effective diameter of polymer globule in the solution which depends both on the polymer molecular weight and on its interaction with the solution. The polymer molecular weight is strictly connected with the size of molecules in the solution. The principle of the separation is based on penetration of particles into the porous spaces of the column filling material – the method is characterised by the lack of chemical reactions [15].

The paper presents studies on changes of thermal and mechanical properties of a solid homogeneous rocket propellant. Mechanical properties were tested according to 4540 STANAG procedure, and thermal properties were tested according to 4515 STANAG procedure.

2. Conditions of Tests

2.1. Method of Accelerated Ageing

Samples of solid rocket propellants were subjected to accelerated ageing according to AOP-48 document [12] at increased temperatures which corresponds to storing at temperature of 25°C in isothermal conditions for a specific period of time, according to pattern shown in table 1.

Tabela 1. Czasy przyspieszonego starzenia i odpowiadający czas składowania w temperaturze 25°C
 Table 1. Times of accelerated ageing and corresponding time of storing at temperature of 25°C

Temperatura przyspieszonego starzenia / <i>Temperature of accelerated ageing</i>	Czas przyspieszonego starzenia / <i>Time of accelerated ageing</i>	Odpowiadający czas składowania w 25°C / <i>Corresponding time of storing at 25°C</i>
70°C	17,4 dnia / <i>Days</i>	5 lat / <i>Years</i>
	34,8 dnia	10 lat
90°C	1,72 dnia	5 lat
	3,43 dnia	10 lat

2.2. Analizy właściwości mechanicznych

Próbki homogenicznego dwubazowego, stałego paliwa raketowego (oznaczone '07) zostały przycięte w celu uzyskania następujących wymiarów: długość 60 mm, szerokość w zakresie 12-13 mm, grubość w zakresie 3-3,5 mm.

Prostopadłościennne próbki badano za pomocą analizatora DMA Q800 TA Instruments wyposażonego w uchwyt dual-cantilever. Pomiar przeprowadzono w zakresie temperatur od -80°C do 120°C, z szybkością grzania 5°C/min i częstotliwością 1 Hz. Amplituda odkształcenia badanej próbki wynosiła 20 µm.

2.3. Analiza właściwości termicznych

Różnicowy kalorymetr skaningowy DSC Q100 firmy TA Instruments został wykorzystany w zakresie temperaturowym od -80 do 50°C z szybkością ogrzewania 5°C/min, w atmosferze azotu jako gazu przedmuchującego. Zastosowano standardowe hermetyczne naczynka aluminiowe zawierające próbki w stanie stałym. Dodatkowo wyznaczono parametry kinetyczne w zakresie temperatur od 30 do 300°C z szybkościami grzania 2, 4, 8 oraz 16°C/min. Analiza krzywych DSC została wykorzystana do wyznaczenia temperatury onset i maksimum piku oraz ciepła procesów egzotermicznych.

2.4. Chromatografia żelowa (GPC)

W pracy korzystano z wysokosprawnego chromatografu cieczowego (Waters, 2695

2.2. Analyses of Mechanical Properties

Samples of double base homogeneous solid rocket propellant (designated '07) were cut into dimensions: 60 mm length, 12-13 mm width, 3-3.5 mm thickness.

Cuboid samples were tested with the DMA Q800 TA Instruments analyser having dual-cantilever fixing device. The measurements were carried out in the range of temperatures from -80°C to 120°C, at heating rate of 5°C/min and frequency of 1 Hz. Amplitude of strains applied on tested sample was 20 µm.

2.3. Analysis of Thermal Properties

Differential scanning calorimeter DSC Q100 made by TA Instruments was used in the temperature range from -80°C to 50°C, at heating rate of 5°C/min, in atmosphere of nitrogen purge gas. Standard hermetic aluminum small vessels containing solid samples were applied. Additionally, the kinetic parameters were determined for temperatures from 30°C to 300°C for the heating rates of 2, 4, 8 and 16°C/min. The analysis of DSC curves was used to identify the onset temperature and maximum of the peak and heat of exothermal processes.

2.4. Gel Permeation Chromatography (GPC)

Highly efficient liquid chromatograph (Waters, 2695 Separations Module) fitted

Separations Module) wyposażonego w detektor UV (PDA – PhotoDiode Array Detector). Zastosowano kolumnę to SDV Linear XL (PSS); wielkość cząstek: 5 μm , wymiary: 8 x 300 mm, zakres rozdzielności: 100 – 3 000 000 Da (deklarowane przez producenta) oraz przedkolumnę Phenomenex SecurityGuard GPC o wymiarach pastylki: 4 x 3 mm.

Próbki rozpuszczano w tetrahydrofuranie (THF) przez 7 dni przed analizą.

Analizy prowadzono stosując przepływ 1 ml/min przy długości fali detekcji 220 nm.

3. Wyniki badań i dyskusja

Rysunek 1 przedstawia chromatogramy stałego paliwa raketowego na bazie centralitu I przed i po przyspieszonym starzeniu w temperaturze 70°C. Zaobserwowano niewielkie przesunięcie w kierunku mniejszych mas cząsteczkowych dla próbki '07 wraz z wiekiem próbki.

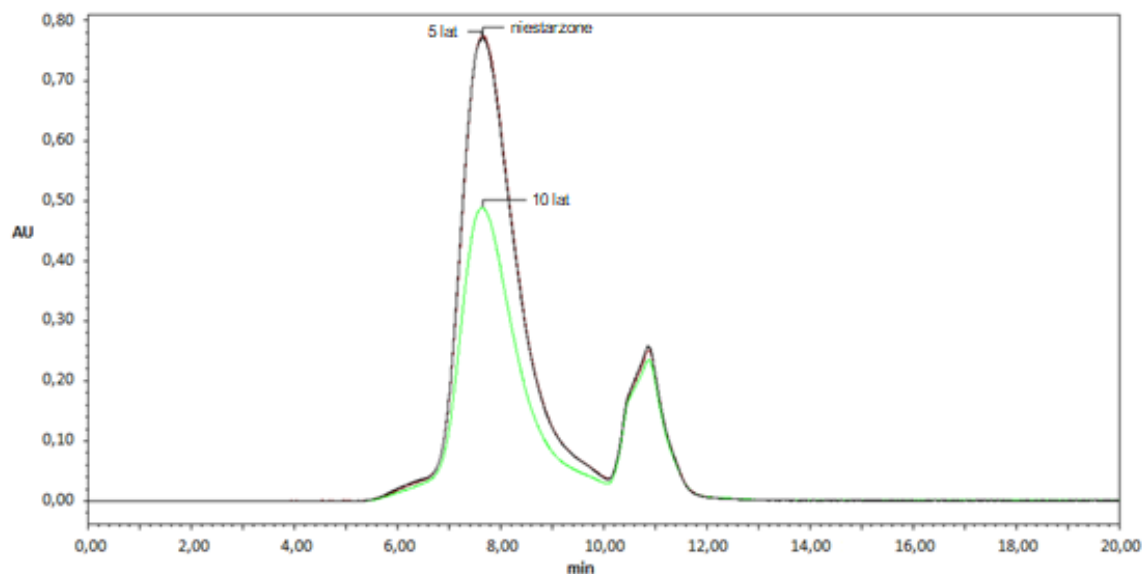
with UV detector (PDA – PhotoDiode Array Detector) was used for tests. The SDV Linear XL (PSS) column was used: particle size – 5 μm , dimensions – 8 x 300 mm, separation range – 100 Da – 3 000 000 Da (declared by manufacturer) and the Phenomenex SecurityGuard GPC pre-column with the cartridge size of 4 x 3 mm.

Samples have been kept in solution of tetrahydrofuran (THF) for 7 days before the analysis.

Analyses were conducted by applying flow rate of 1 ml/min and the detection wavelength of 220 nm.

3. Results of Tests and Discussion

Figure 1 shows the chromatograms of solid rocket propellant based on centralite I prior to and after accelerated ageing at temperature of 70°C. A small shift has been observed towards lower molecular weights for sample '07 with the increasing age of the sample.



Rys. 1. Chromatogramy stałego paliwa raketowego '07 przed i po przyspieszonym starzeniu w 70°C

Fig. 1. Chromatograms of solid rocket propellant '07 before and after accelerated ageing at 70°C (5 lat - years, niestarzone - Not aged)

Tabela 2 przedstawia wartości masy cząsteczkowej średniej liczbowo (M_n), masy cząsteczkowej średniej wagowo (M_w) oraz polidispersji (D) nitrocelulozy w badanych

Table 2 shows the number-average molecular weights (M_n), the weight-average molecular weights (M_w), and polydispersion (D) of nitrocellulose for tested samples. Re-

próbkach. Wyniki badań są wartościami średnimi z dwóch pomiarów.

sults of tests are the average values from two measurements.

Tabela 2. Masy cząsteczkowe i polidispersja NC w próbkach paliwa raketowego uzyskanych za pomocą GPC

Table 2. Molecular weights and polydispersion of NC in samples of rocket propellant obtained by GPC

	Parametr <i>Parameter</i>	Wyniki / <i>Results</i>				
		nie starzona <i>Not aged</i>	starzona 5 lat* w 70°C <i>Aged for 5 years* at 70°C</i>	starzona 10 lat* w 70°C <i>Aged for 10 years* at 70°C</i>	starzona 5 lat* w 90°C <i>Aged for 5 years* at 90°C</i>	starzona 10 lat* w 90°C <i>Aged for 10 years* at 90°C</i>
Próbka/ <i>Sample</i> '07	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	18 844	18 799	19 175	19 883	18 824
	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	62 840	61 147	62 368	64 585	57 949
	D	3,33	3,25	3,25	3,25	3,08

*Warunki starzenia podano w tabeli 1/ *Conditions of ageing are given in table 1*

Wartości M_n pozostają prawie stałe dla wszystkich próbek. Współczynnik cięcia S ($S = \frac{M_{n_{initial}}}{M_{n_{final}}}$), którego wartość jest większa od 5 wskazuje, że w polimerze występuje przecięcie łańcucha. W badanych próbkach wartości S wynosiły około 1, zatem można wnioskować, że skrócenie łańcucha nie było procesem dominującym [16].

Poza jednym wyjątkiem wartości masy cząsteczkowej próbek starzonych w sposób przyspieszony malały. Bardziej znaczące zmiany zachodziły w przypadku próbek starzonych w wyższych temperaturach.

Największą zmianę odnotowano w przypadku średniej wagowo masy cząsteczkowej próbki '07 starzonej w 90°C (próbka starzona w sposób przyspieszony przez 10 lat). Należy mieć na uwadze, że podstawienie grup hydroksylowych w miejsce grup azotanowych ma znaczący wpływ na zmianę mas cząsteczkowych średnich wagowo M_w (ubytek jednej grupy azotanowej to zmiana masy cząsteczkowej o 45 g/mol). Na podstawie powyższych danych za proces dominujący podczas starzenia próbek paliwa raketowego w niniejszej pracy uważa się denitrację. Potwierdzają to również badania DMA i DSC.

W konsekwencji, we wszystkich przypadkach zmniejsza się polidispersja – miara rozkładu mas cząsteczkowych (stosunek M_w do M_n) łańcuchów nitrocelulozowych.

M_n values remain almost unchanged for each sample. Coefficient of cutting S ($S = \frac{M_{n_{initial}}}{M_{n_{final}}}$), with the value greater than 5 indicates that a cut of the chain occurs in the polymer. The values of S were ca. 1 for tested samples and therefore it may be concluded that a shortening of the chain was not a dominant process [16].

Apart from one exception the values of molecular weight of NC have decreased for samples subjected to accelerated ageing. More significant changes took place for samples aged at higher temperatures.

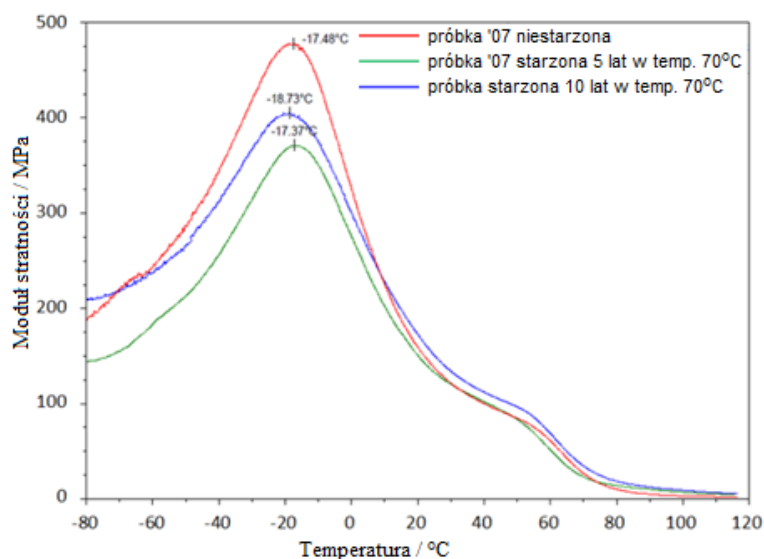
The greatest change was observed for the weight-average molecular weight of sample '07 aged at 90°C (sample artificially aged for 10 years). It has to be stressed that the substitution of hydroxyl groups in place of nitrate ester groups influences significantly the change of the weight-average molecular weights M_w (the loss of one nitrate ester group changes the molecular weight by 45 g/mol). On the basis of the above data it may be stated that denitration is a dominating process occurring during ageing of the rocket propellant samples presented in the paper. It is also confirmed by DMA and DSC tests.

In consequence the polydispersion decreases in every case – a measure of distribution of molecular weights (ratio M_w to M_n)

W celu uzyskania podstawowych danych przeprowadzono badania właściwości mechanicznych próbek paliw raketowych za pomocą DMA. Rysunki 2-3 przedstawiają termogramy DMA próbek paliwa raketowego przed i po przyspieszonym starzeniu jako przebieg dynamicznego modułu stratności (E'') w funkcji temperatury. Wyznaczono maksimum krzywej modułu stratności i wynosi ono $-17,48^{\circ}\text{C}$ dla próbki '07. Pik na krzywej modułu stratności wg dokumentu STANAG 4540 uważa się za temperaturę zeszklenia T_g , przy której rozpoczyna się ruch molekularny głównego łańcucha.

for nitrocellulose chains.

In order to get the basic characteristics, mechanical properties of solid rocket propellants samples were tested by DMA. Figures 2-3 show DMA thermograms of rocket propellant samples before and after accelerated ageing as a change of the dynamic loss modulus (E'') in function of temperature. The maximum of the loss modulus curve was identified at the level of $-17,48^{\circ}\text{C}$ for sample '07. The peak of the loss modulus curve is treated as a temperature of glass transition T_g according to 4540 STANAG document, at which a molecular mobility of the main chain begins.



Moduł stratności – *The loss modulus*

Próbka '07' niestarzona – *Sample '07' not aged*

Próbka '07' starzona 5 lat* w temperaturze 70°C – *Sample '07' aged for 5 years* at 70°C*

Próbka starzona 10 lat* w temperaturze 70°C – *Sample aged for 10 years* at 70°C*

*Warunki starzenia podano w tabeli 1/ *Conditions of ageing are given in table 1*

Rys. 2. Moduł stratności próbki '07 paliwa raketowego przed i po przyspieszonym starzeniu w 70°C
Fig. 2. *The loss modulus for sample '07 of rocket propellant before and after accelerated ageing at 70°C*

Przyspieszone starzenie próbek paliwa raketowego spowodowało istotne zmiany parametrów wyznaczanych za pomocą DMA.

Na krzywych $E''-T$ zaobserwowano, że temperatury zeszklenia maleją wraz z czasem starzenia. Może to być związane z rozpadem łańcucha nitrocelulozowego, ponieważ energia potrzebna do poruszania tych łańcuchów również maleje. Chociaż obliczony współczynnik cięcia nie ilustruje istotnych zmian w rozpadzie łańcucha, może to nadal być przyczyną obniżenia temperatury T_g [16].

Powierzchnie pod krzywymi dla badanych próbek paliwa raketowego zmniejszały się. Obszary te są związane ze zdolnością ma-

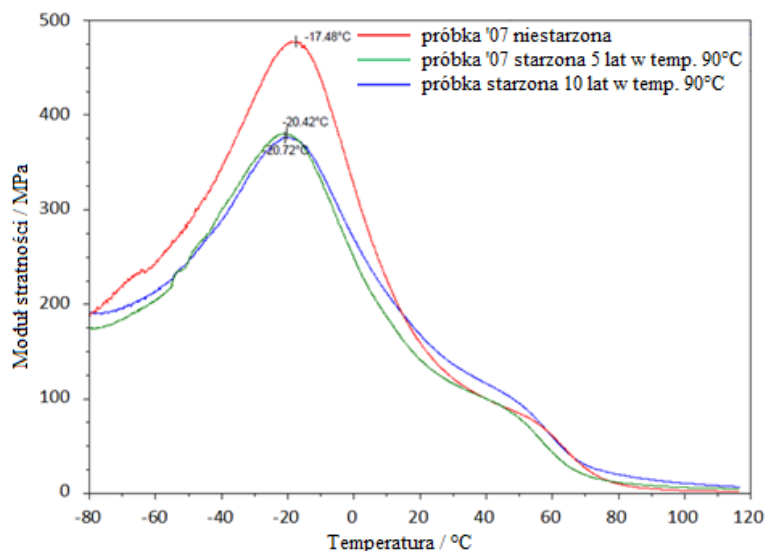
The accelerated ageing of rocket propellant samples have caused essential changes of parameters measured by DMA.

Characteristics of $E''-T$ show that temperatures of glass transition go down with ageing time. It may be connected with a breaking of nitrocellulose chains, as energy required for displacement of these chains also decreases. Although the calculated coefficient of cutting does not illustrate any essential changes of chain decomposition, it may be still a reason for lowering the T_g temperature [16].

Areas under the curves for tested rocket propellant samples decreased. The areas

teriału do rozpraszania energii podczas przegrupowania. Zmniejszanie się powierzchni pod krzywymi powiązane jest ze wzrostem sztywności materiału, albo z powodu tworzenia wiązań wodorowych po zastąpieniu grup azotanowych grupami hydroksylowymi, albo z powodu ubytku nitrogliceryny.

reflect capabilities of material to dissipate energy at group relocations. Reduction of areas under the curves is linked with increase of material rigidness, or creation of hydrogen bonds at replacing of nitrogen groups by hydroxyl groups, or depletion of nitroglycerine.



Rys. 3. Moduł stratności próbki '07 paliwa raketowego przed i po przyspieszonym starzeniu w 90°C
Fig. 3. The loss modulus for sample '07 of rocket propellant before and after accelerated ageing at 90°C

Wyniki temperatury zeszklenia i tangensa stratności ($\tan\delta$) przedstawiono w tabelach 3 i 4. Wyniki badań są wartościami średnimi z trzech pomiarów. $\tan\delta$ jest parametrem określającym tłumienie materiału, co można interpretować jako zdolność materiału do rozpraszania energii mechanicznej poprzez przegrupowanie cząstek lub na skutek tarcia wewnętrznego. W badanych próbkach wartość $\tan\delta$ może nawiązywać do przemieszczania się makrocząsteczek nitrogliceryny i łańcuchów nitrocelulozowych wewnątrz paliwa. Wartości $\tan\delta$ dla każdej próbki paliwa raketowego maleją wraz z czasem starzenia. Oznacza to, że proces starzenia powoduje zmniejszenie tłumienia paliwa. Powodem tego może być zbliżanie się łańcuchów nitrocelulozowych, głównie ze względu na migrację nitrogliceryny w kierunku powierzchni ziarna, lub również, jak wyżej, efekt zastępowania grup azotanowych grupami hydroksylowymi w nitrocelulozie.

Results of glass transition temperatures and tangent of loss ($\tan\delta$) are shown in tables 3 and 4. The results are the average values from three measurements. $\tan\delta$ is a parameter that describes damping of material and may be interpreted as material capability for dissipation of mechanical energy through the relocation of particles or through the internal friction. Value of $\tan\delta$ received for tested samples may correspond to displacements of nitroglycerine macromolecules and nitrocellulose chains inside the propellant. The values of $\tan\delta$ decrease with the ageing time of the rocket propellant sample. It means that the process of ageing decreases the damping of propellant. It may be the effect of both approaching of nitrocellulose chains near to each other, caused mainly by migration of nitroglycerine to the surface of the grain, or by the mentioned earlier process of replacing the nitrate ester groups by hydroxyl groups in nitrocellulose.

Moduł stratności – *The loss modulus*

Próbka 07' niestarzona – *Sample 07' not aged*

Próbka 07' starzona 5 lat* w temperaturze 70°C – *Sample 07' aged for 5 years* at 70°C*

Próbka starzona 10 lat* w temperaturze 70°C – *Sample aged for 10 years* at 70°C*

*Warunki starzenia podano w tabeli 1/
Conditions of ageing are given in table 1

Tabela 3. Temperatury zeszklenia próbki paliwa raketowego uzyskane za pomocą analiz DMA
 Table 3. Glass transition temperatures for rocket propellant sample obtained by DMA

Nazwa próbki Name of sample	Temperatura zeszklenia /°C Temperature of glass transition /°C				
	Niestarzona Not aged	starzona 5 lat* w 70°C Aged for 5 years* at 70°C	starzona 10 lat* w 70°C Aged for 10 years* at 70°C	starzona 5 lat* w 90°C Aged for 5 years* at 90°C	starzona 10 lat* w 90°C Aged for 10 years* at 90°C
Próbka '07 Sample '07	-17,48	-17,37	-18,73	-20,42	-20,72

*Warunki starzenia podano w tabeli 1/ Conditions of ageing are given in table 1

Tabela 4. Wartości $\tan\delta$ paliwa raketowego uzyskane za pomocą analiz DMA
 Table 4. Values of $\tan\delta$ for rocket propellant obtained by DMA

Nazwa próbki Name of sample	$\tan\delta$				
	Niestarzona Not aged	starzona 5 lat* w 70°C Aged for 5 years* at 70°C	starzona 10 lat* w 70°C Aged for 10 years* at 70°C	starzona 5 lat* w 90°C Aged for 5 years* at 90°C	starzona 10 lat* w 90°C Aged for 10 years* at 90°C
Próbka '07/ Sample '07	0,1583	0,1517	0,1456	0,1545	0,1447

*Warunki starzenia podano w tabeli 1/ Conditions of ageing are given in table 1

Wartości temperatur zeszklenia uzyskane na podstawie krzywych DSC przedstawiono w tabeli 5.

The values of glass transition temperatures received from DSC characteristics are presented in table 5.

Tabela 5. Temperatury zeszklenia paliw raketowych otrzymane za pomocą analiz DSC
 Table 5. Glass transition temperatures for rocket propellants received by DSC

Nazwa próbki / Name of sample		Parametr T_g / °C
Próbka '07/ Sample '07	Niestarzona / Not aged	-32,5
	starzona 5 lat* w 70°C / Aged for 5 years* at 70°C	-29,2
	starzona 10 lat* w 70°C / Aged for 10 years* at 70°C	-30,4
	starzona 5 lat* w 90°C / Aged for 5 years* at 90°C	-31,6
	starzona 10 lat* w 90°C / Aged for 10 years* at 90°C	-30,7

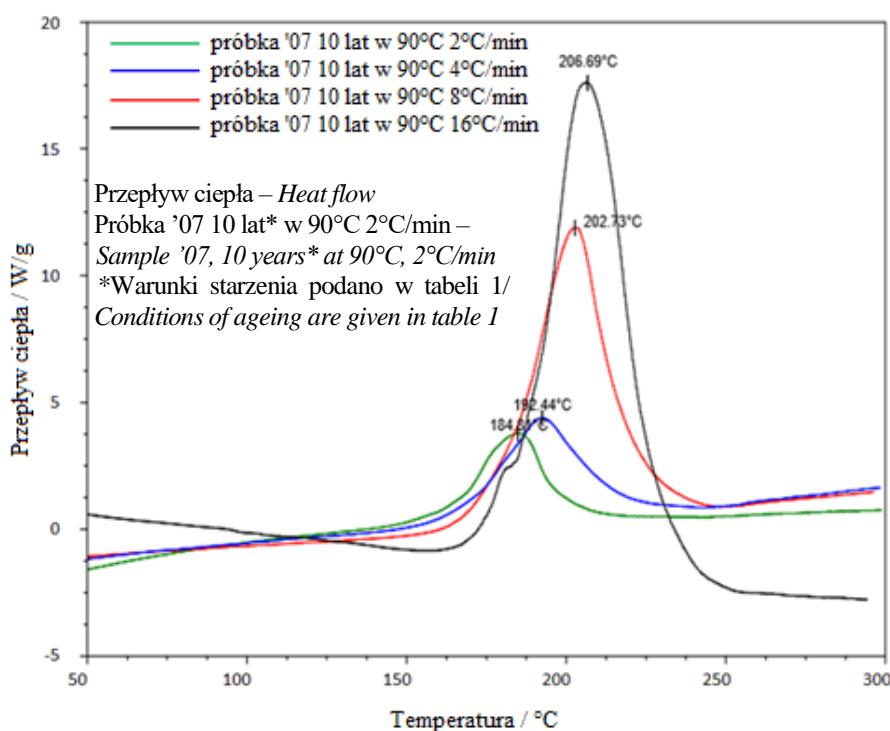
*Warunki starzenia podano w tabeli 1/ Conditions of ageing are given in table 1

Różnice w oznaczonych wartościach temperatur zeszklenia wynikają najprawdopodobniej z zastosowania dwóch różnych metod pomiarowych (DMA i DSC). Temperatura zeszklenia jest wielkością intensywną, nie zależy od wielkości próbki przeznaczonej do badań. O różnicach w wartościach temperatur zeszklenia może świadczyć niejednorodność badanych próbek paliw, wynikająca z migracji nitrogliceryny, zmiany w łańcuchach nitrocelulozowych.

Established values of glass transition temperatures most probably differ because two various measurement methods were used (DMA and DSC). The glass transition temperature is an intensive value, not depending on the size of tested sample. Different values of glass transition temperatures may reflect inhomogeneities of tested propellant samples caused by migrations of nitroglycerine and changes in nitrocellulose chains.

Wyniki energii aktywacji wyznaczonej w oparciu o metodę Kissingera i Ozawy przedstawiono w tabeli 6. Na rysunku 4 zamieszczono krzywe DSC próbek stałego paliwa raketowego starzonych 10 lat w 90°C uzyskane dla 4 różnych szybkości ogrzewania ($\beta = 2, 4, 8$ i 16°C/min). Analiza wartości energii aktywacji pozwala na określenie bariery energetycznej, którą próbka paliwa musi pokonać, aby doszło do rozkładu termicznego.

The results of determination of the activation energy identified by Kissinger's and Ozawa's methods are presented in table 6. Figure 4 shows DSC characteristics for the solid rocket propellant samples aged for 10 years at 90°C and received for 4 different rates of heating ($\beta = 2, 4, 8$ and 16°C/min). The analysis of values for activation energy can be used to determine an energetic barrier which has to be broken by the propellant sample in order to initiate the thermal decomposition.



Rys 4. Krzywe DSC próbek paliwa'07

Fig. 4. DSC graphs for samples of propellant'07

Tabela 6. Energie aktywacji rozkładu uzyskane za pomocą analiz DSC

Table 6. Activation energies of the decomposition obtained by DSC analyses

Nazwa próbki/ Name of sample		E_a / kJ/mol	
		Kissinger	Ozawa
Próbka '07/ Sample '07	niestarzona/ Not aged	143±13	143±13
	starzona 5 lat* w 70°C/ Aged for 5 years* at 70°C	150±21	150±20
	starzona 10 lat* w 70°C/ Aged for 10 years* at 70°C	156±19	156±18
	starzona 5 lat* w 90°C/ Aged for 5 years* at 90°C	151±17	150±16
	starzona 10 lat* w 90°C/ Aged for 10 years* at 90°C	155±19	154±18

*Warunki starzenia podano w tabeli 1/ Conditions of ageing are given in table 1

Analiza krzywych DSC (rys. 4) potwierdza, że wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania maksima pików przesuwają się w kierunku wyższych temperatur.

Przesunięcie temperatury zeszklenia w starzonych próbkach zachodzi w kierunku wyższych temperatur, co wskazuje na spadek właściwości mechanicznych paliw w przeciwieństwie do badań DMA. Należy mieć na uwadze, że badany materiał jest niejednorodny, co dowodzą badania opisane wcześniej (migracja nitrogliceryny, zmiany w łańcuchach nitrocelulozowych). W związku z tym, iż do badań pobierana jest próbka o niewielkiej masie (kilka miligramów), wyniki wartości temperatur zeszklenia otrzymane metodą DSC są obarczone większym błędem. Wielkość próbki w metodzie DMA jest znacznie większa (kilka gramów), wobec czego niejednorodność próbki nie wpływa w sposób istotny na wyniki.

Pola powierzchni pików krzywych DSC zmniejszyły się wraz ze starzeniem próbek, a temperatury maksimum pików rozkładu oraz ekstrapolowane temperatury początku przemiany (onset) nie uległy zmianie. Nie zaobserwowano zmian energii aktywacji świadczących o pogorszeniu parametrów termicznych paliwa.

Spadek efektu termicznego wiąże się z ubytkiem nitrogliceryny w badanym paliwie raketowym, jako że nitrogliceryna jest składnikiem energetycznym odpowiedzialnym za wzrost ciepła spalania. Nie należy też bagatelizować wpływu podstawienia grup hydroksylowych w miejsce grup azotowych w nitrocelulozie na spadek efektu termicznego.

4. Wnioski

W niniejszym artykule zbadano wpływ przyspieszonego starzenia na właściwości termiczne i mechaniczne homogenicznego, stałego paliwa raketowego.

Wyniki badań wykazały zmiany właściwości fizykochemicznych paliwa poddanego przyspieszonemu starzeniu. Uzyskane wyniki wartości temperatury zeszklenia wskazują na przesunięcie w kierunku niższych

The analysis of DSC characteristics (Fig. 4) confirms that the maximum values of peaks move towards the higher temperatures at increased rates of heating.

Glass transition temperatures of aged samples are shifted towards the higher temperatures which indicates a regress of mechanical performance of propellants compared to DMA tests. It has to be noted that tested material is inhomogeneous which was proved by former tests (migration of nitroglycerine, changes in nitrocellulose chains). Considering the fact that a small amount of sample is taken for tests (few milligrams), the temperatures of glass transition obtained by DSC method are less accurate. The size of the sample in DMA method is significantly greater (a few grams) and the inhomogeneity of the sample does not affect the results significantly.

Areas of DSC peaks decreased with the ageing of samples, and temperatures of maximum of decomposition peak and extrapolated temperatures of onsets of transition were not changed. There were no changes noted in energy of activation which could indicate a deterioration of thermal parameters of the propellant.

A decrease of thermal effect is connected with depletion of nitroglycerine in tested rocket propellant as nitroglycerine is an energetic component responsible for the increase of calorific value. Besides, the replacement of nitrate ester groups by hydroxyl groups in nitrocellulose cannot be neglected when the reduction of thermal effect is considered.

4. Conclusions

The paper presents the influence of accelerated ageing into thermal and mechanical properties of homogeneous solid rocket propellant.

Results of tests have proved that the accelerated ageing changes physical-chemical properties of the propellant. Obtained values of glass transition temperatures indicate the shift towards lower temperat-

temperatur wraz z czasem starzenia. Wartości tangensa stratności ($\tan\delta$) zmniejszają się wraz z czasem starzenia dla każdej próbki paliwa raketowego.

Obserwowane zmiany modułu stratności i $\tan\delta$ są związane ze spadkiem ruchliwości łańcuchów nitrocelulozowych w wyniku zmniejszenia się ilości plastyfikatora oraz chemicznej degradacji składników energetycznych, nitrocelulozy i nitrogliceryny, co zostało potwierdzone z wykorzystaniem badania GPC. Ubytek nitrogliceryny (związany z jej migracją na powierzchnię ziarna paliwa) i spadek ruchliwości łańcuchów nitrocelulozowych powodują wzrost sztywności paliwa, co wpływa na pogorszenie właściwości użytkowych paliwa np. możliwość pęknięcia ziarna paliwa podczas pracy silnika raketowego.

Pomiary DSC nie wykazały istotnych zmian wartości temperatur zeszklenia i energii aktywacji wraz ze starzeniem próbek paliwa raketowego. W treści artykułu wykazano, że DMA wydaje się być bardziej odpowiednią techniką określania temperatury zeszklenia w porównaniu do DSC.

Niewielkie zmiany właściwości termicznych i mechanicznych homogenicznego paliwa raketowego (poddanego przyspieszonemu starzeniu, które odwzorowuje składowanie izotermiczne w temp. 25°C przez 5 i 10 lat) zaobserwowane podczas badań świadczą o zachowaniu właściwości fizykochemicznych, stąd też jest możliwa jego bezpieczna, dalsza eksploatacja.

ures with the increasing time of ageing. The values of loss modulus ($\tan\delta$) are decreasing for each sample of rocket propellant with the time of ageing.

Observed changes of the loss modulus and $\tan\delta$ are connected with decreasing of the mobility of nitrocellulose chains due to reduction of plasticiser content and chemical degradation of energetic components, nitrocellulose and nitroglycerine, which was confirmed by GPC tests. Depletion of nitroglycerine (connected with its migration towards the propellant grain surface) and decrease of mobility for nitrocellulose chains cause the increase of propellant rigidity, which harms the performance of the propellant, e.g. some propellant grains may break at operation of the rocket engine.

DSC measurements have not indicated any essential changes in glass transition temperatures and the energy of activation in function of rocket propellant ageing. Information included in the paper indicate that DMA seems to be more suitable technique for identification of glass transition temperature compared to DSC.

Insignificant changes observed at tests of thermal and mechanical properties for the homogeneous rocket propellant (subjected to accelerated ageing, equal to isothermal storing at 25°C for 5 and 10 years) have proved that physical-chemical properties are maintained, and therefore the propellant can be safely used further on.

Literatura / Literature

- [1] Nowicki J., Wytrzymałość ładunku napędowego pocisku raketowego M-21OF, Problemy Techniki Uzbrojenia, 2005, Nr 96, str. 34.
- [2] Nowicki J., Wytrzymałość raketowych ładunków napędowych, Problemy Techniki Uzbrojenia, Nr 4/2005, s.79-87.
- [3] Florczak B., Miszczak M., Borkowski J., badania dynamiczno-mechaniczno-termiczne stałych, homogenicznych-dwubazowych paliw raketowych, Problemy Techniki Uzbrojenia, 2009, Nr 111.
- [4] STANAG 4540 (Edition 1), Explosives, Procedures for Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Determination of Glass Transition Temperature (2002).
- [5] Cegła M., Zmywaczyk J., Koniorczyk P., Badania dwu-bazowego paliwa raketowego za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej, Problemy Techniki Uzbrojenia, 2014,

Nr 130, s. 49-55.

- [6] Cegła M., Borkowki J., Zmywaczyk J., Koniorczyk P., Florczak B., Zastosowanie porozumienia normalizacyjnego STANAG 4540 w badaniu stałych paliw raketowych, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, 2015, Nr 133, s. 7-19.
- [7] Cegła M., Borkowki J., Zmywaczyk J., Koniorczyk P., Florczak B., Miszczak M., Determination of Glass Transition Temperature of Double-base Rocket Propellants with the Use of Dynamic Mechanical Analysis, *Problemy Mechatroniki*, 2015, Nr 61, p. 11-18.
- [8] Matečić Musanic S., Suceska M., Linaric R., Sanko B., Culjak R., Changes of Dynamic Mechanical Properties of Double Based Rocket Propellant During Artificial Ageing, *Proceedings of 7th International Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, Czech Republic, 2004, p. 570-583.
- [9] Matečić Musanic S., Suceska M., Artificial Ageing of Double Base Rocket Propellant, Effect on Dynamic Mechanical Properties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96 (2), 2009, p. 523-529.
- [10] Matečić Musanic S., Suceska M., Dynamic Mechanical Properties of Artificially Aged Double Base Rocket Propellants and the Possibilities for the Prediction of Their Service Lifetime, *Central European Journal of Energetic Materials*, 10(2), 2013, p. 225-244.
- [11] Herder G., Weterings F. P., de Klerk W. P. C., Mechanical Analysis on Rocket Propellants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72(3), (2003), p. 921-929.
- [12] STANAG AOP-48, Explosives, Nitrocellulose-based Propellants, Stability Test Procedures and Requirements Using Stabilizer Depletion, Edition 2, (2008).
- [13] Kissinger H., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry*, 29, 1957, p. 1702-1706.
- [14] Ozawa T., Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis, *Journal of Thermal Analysis*, 2, p. 301-324, 1970.
- [15] Wu C. S., (ed.), *Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques: Revised and Expanded*, 91, Wayne, New Jersey, CRC Press (2003).
- [16] Tucker J. P., *A Whole Life Assessment of Extruded Double Base Rocket Propellants*, praca doktorska 2012.

