

prof. dr hab. Andrzej KSIAŻCZAK
dr inż. Wojciech PAWŁOWSKI
mgr inż. Katarzyna CIEŚLAK
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych

ODDZIAŁYWANIE CIEKŁYCH NITROESTRÓW NA GRANULAT NITROCELULOZOWY W ASPEKTCIE WYTWARZANIA STAŁYCH MATERIAŁÓW MIOTAJĄCYCH

Streszczenie: Stałe materiały miotające, wykorzystujące jako główny składnik granulatu nitrocelulozowy, wymagają opracowania nowoczesnej technologii, która pozwoli na bezpieczniejsze i prostsze otrzymywanie paliw. Niniejsza praca to wstęp do szerokich badań nad taką technologią. Obejmuje ona zbadanie zjawisk fizykochemicznych zachodzących podczas procesu formowania paliw. Jako składniki, obok granulatu, wybrano ciekłe nitroestry, które powodują żelatynizację nitrocelulozy. Podjęto próbę opisu kinetyki procesu pęcznienia granul nitrocelulozowych. Badania prowadzono w różnych temperaturach dla 3 ciekłych nitroestrów: nitrogliceryny, diazotanu dietylenoglikolu i diazotanu trietylenoglikolu. Oznaczono czasy relaksacji, i współczynniki dyfuzji.

INTERACTION OF LIQUID NITRATE ESTERS WITH NITROCELLULOSES GRANULES IN ASPECT OF PRODUCTION OF SOLID PROPELLANTS

Abstract: Solid propellants obtained from nitrocelluloses granules need to develop modern technologies of production. This technology is a much safer and simpler method of obtaining propellant. This work is an introduction to the extensive research on this technology. It includes the examination of physicochemical phenomena occurring during the processing of propellants. As components, added to granules, selected liquid nitrate esters, which are known to cause gelation of nitrocellulose. The kinetics of swelling process of nitrocelluloses granules was attempted to describe. The research was conducted at different temperatures for 3 liquid nitrate esters: nitroglycerin, diethyleneglycol dinitrate and triethyleneglycol dinitrate. The relaxation times and diffusion coefficients were specified.

1. Wstęp

Paliwa raketowe można podzielić ze względu na skład chemiczny oraz związane z nim właściwości fizyczne. Rozróżnia się stałe paliwa raketowe (utleniacz i paliwo są ciałami stałymi), ciekłe (składniki to ciecze) oraz hybrydowe (jeden składnik to ciecz, a drugim jest ciało stałe). Właściwości użytkowe paliw zależą od stanu skupienia. Największą zaletą stałych paliw raketowych jest prostota konstrukcji silnika raketowego, w którym są spalane, natomiast największą wadą jest brak możliwości przerwania, lub regulacji wydatku masowego spalanego paliwa. Ze względu na swoje zalety stałe paliwa raketowe napędzają większość produkowanych obecnie na świecie rakiet.

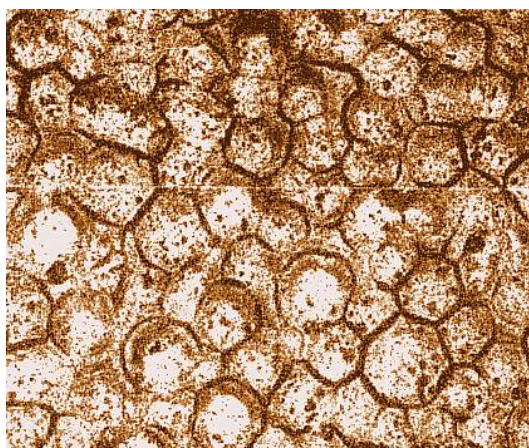
Stałe paliwa dzielimy na homogeniczne i heterogeniczne. Paliwa heterogeniczne składają się głównie z utleniacza oraz lepiszcza, zawierają także substancje podnoszące energetykę paliwa oraz składniki o mniejszym udziale masowym, takie jak: stabilizatory, substancje wpływające na szybkość palenia i jej zależność od ciśnienia, dodatki technologiczne.

Homogeniczne paliwa raketowe są paliwami, w których utleniacz i składnik palny są powiązane chemicznie tworząc jednorodną fizyczną strukturę. Paliwa te są oparte na bazie nitrocelulozy (NC) z ciekłymi nitroestrami takimi jak: nitrogliceryna (NG), diazotan dietylenoglikolu (DEDGN), diazotan trietylenoglikolu (TEDGN), które powodują żelatynizację NC, co pozwala na otrzymanie jednorodnej struktury. Jako plastyfikatory i stabilizatory dodaje się: ftalan dibutyłu, ftalan dietylu lub triacetinu [1]. Powszechnym sposobem wytwarzania tych paliw jest metoda wyłaczania [2]. Jest ona niebezpieczna ze względu na obecność wielu trudnych operacji mechanicznych stanowiących przyczynę zapłonu. Kolejną jej wadą jest drogi osprzęt oraz ograniczona geometria otrzymywanych ładunków. Technologie wykorzystujące sferyczność granulatu NC są oparte o metody zalewania lub odlewania i są bezpieczne.

W pierwszym etapie metody zalewania granulatu NC umieszcza się w matrycy o założonym wymiarze i kształcie. Matryce są zaopatrzone w dwa otwory. Przez górny doprowadzany jest plastyfikator, a dolnym jest usuwane powietrze. Następnie, granulat jest zalewany żelatynizatorem, przy ciągłym usuwaniu powietrza z układu. Następuje wypełnianie plastyfikatorem przestrzeni pomiędzy granulkami. Wypełniona forma jest zamykana i kondycjonowana w wyższej temperaturze w celu przyspieszenia procesu utwardzenia. W trakcie kondycjonowania następuje dyfuzja plastyfikatora do granulatu, w wyniku czego tworzy się homogeniczna masa. Zaletą paliwa homogenicznego na bazie granulatu NC jest możliwość bezpośredniego formowania do komory silnika [3].

Metoda odlewania polega na zmieszaniu granulatu NC z plastyfikatorem i utworzeniu leejnej zawiesiny. Po umieszczeniu w odpowiedniej formie jest utwardzana poprzez żelowanie. Proces utwardzania polega na dyfuzyjnym, wzajemnym przenikaniu żelatynizatora NC, w wyniku czego tworzy się ładunek o jednorodnej strukturze [4,5].

W Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych (ZMW) Politechniki Warszawskiej prowadzone są badania nad otrzymywaniem paliw homogennych metodą zalewania w oparciu o sferyczny granulat NC. Struktura otrzymanego paliwa raketowego nie jest jednorodna. Przykładowy obraz struktury uzyskany na mikroskopie optycznym przedstawiono na rys.1. Widoczne są granice między poszczególnymi ziarnami granulatu.



Rys. 1 Przykładowy obraz struktury ziarnowej paliwa raketowego na bazie granulatu NC.

Na rys. 2 przedstawiono obraz z mikroskopu optycznego sferycznych granul NC ułożonych na płaszczyźnie. Między granulami występują wolne przestrzenie możliwe do

zagospodarowania przez ciekłą zalewę wysokoenergetyczną. Ciekłe nitroestry powodują pęcznienie granул nitrocelulozowych i wypełnienie wolnych przestrzeni.



Rys. 2. Obraz z mikroskopu optycznego granulatu nitrocelulozowego ułożonego na płaszczyźnie.

Jeśli granulat znajduje się w przestrzeni ograniczonej, to granice pomiędzy poszczególnymi ziarnami także powinny zanikać tworząc homogeniczną strukturę. Istotnym zadaniem jest zbadanie procesów fizykochemicznych powodujących homogenizację zachodzącą podczas procesu formowania paliw oraz ich optymalizacja. Jednym z zadań jest znalezienie ciekłej zalewy, która spowoduje pełną homogenizację granulatu nitrocelulozowego.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie procesu oddziaływania ciekłych nitroestrów na sferyczny granulat NC, zbadanie kinetyki zmiany średnicy (objętości) granул w wybranych temperaturach. Jako perspektywiczne wybrano ciekłe nitroestry, takie jak: NG, DEDGN i TEDGN [1,6]. Nitroestry te są materiałami wysokoenergetycznymi i będą regulowały energetykę spalania paliwa oraz poprawiały bilans tlenowy otrzymanych paliw.

Tabela 1. Bilans tlenowy i ciepło wybuchu użytych do badań żelatynizatorów [7].

| Żelatynizator | Bilans tlenowy [%] | Ciepło wybuchu [kJ/kg] |
|----------------------|---------------------------|-------------------------------|
| NG | 3,5 | 6670 |
| DEDGN | - 40,8 | 4566 |
| TEDGN | - 66,7 | 3140 |

2. Część eksperymentalna

Do badań użyto granulatu nitrocelulozowego o zawartości azotu 12,4 %. Granulat został otrzymany w ZMW metodą mokrej granulacji. Nitroestry: NG, DEDGN oraz TEDGN zsyntezowane zostały również w ZMW.

Badania przeprowadzono przy użyciu mikroskopu elektronowego (struktura granул) oraz mikroskopu optycznego. Mikroskop optyczny zastosowano do badania procesu pęcznienia pojedynczych granул NC pod wpływem czystych nitroestrów. Badania polegały na pomiarze zmiany średnicy (objętości) granuli w czasie. Pomiary wykonano w temperaturach 326,15 K, 336,15 K, 346,15 K oraz 362,15 K dla NG oraz w temperaturach 326,15 K, 336,15 K, 346,15 K, 356,15 K i 363,15 K dla DEDGN i TEDGN.

Kinetykę pęcznienia polimeru w cieczy posiadającej właściwości żelujące polimeru opisano zależnością [8]:

$$r(t) = r_k - (r_k - r_0) * e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \quad (1)$$

gdzie:

$r(t)$ - średnica zmieniająca się w czasie,

r_k - średnica końcowa,

r_0 - średnica początkowa,

t - czas,

τ - czas relaksacji.

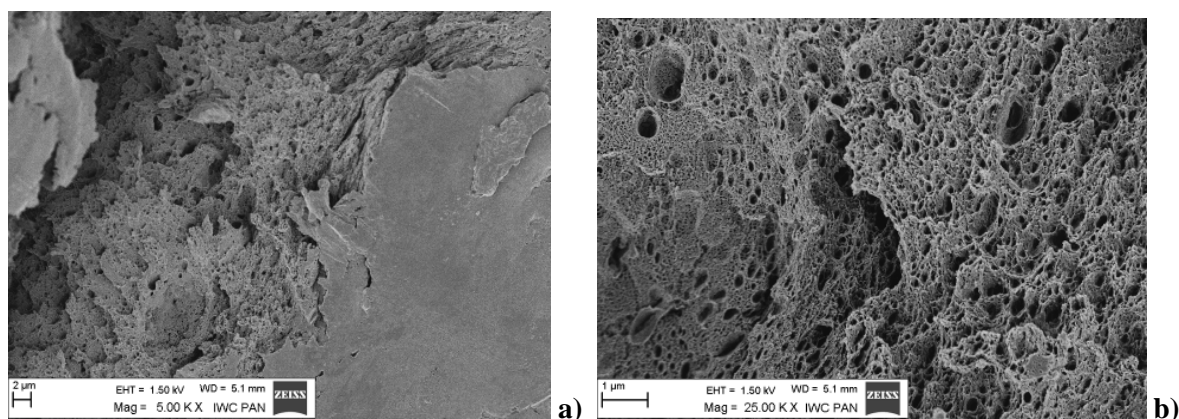
W oparciu o czas relaksacji można wyznaczyć współczynnik dyfuzji sieci żelu w oparciu o równanie 2.

$$\tau = \frac{r_0^2}{D} \quad (2)$$

3. Rezultaty i dyskusja

3.1 Struktura granulatu

Przeprowadzono badania struktury granulatu wykorzystując mikroskop SEM. Przykładowy obraz struktury porowatej przedstawiono na rys. 3. W granuli NC można wyróżnić dwie warstwy: zewnętrzną i wewnętrzną (rys. 3a). Różnią się one stopniem sporowacenia. W przypadku struktury zewnętrznej jest to zbita, prawie jednolita masa. Struktura wewnętrzna to nanopory o różnych wymiarach.

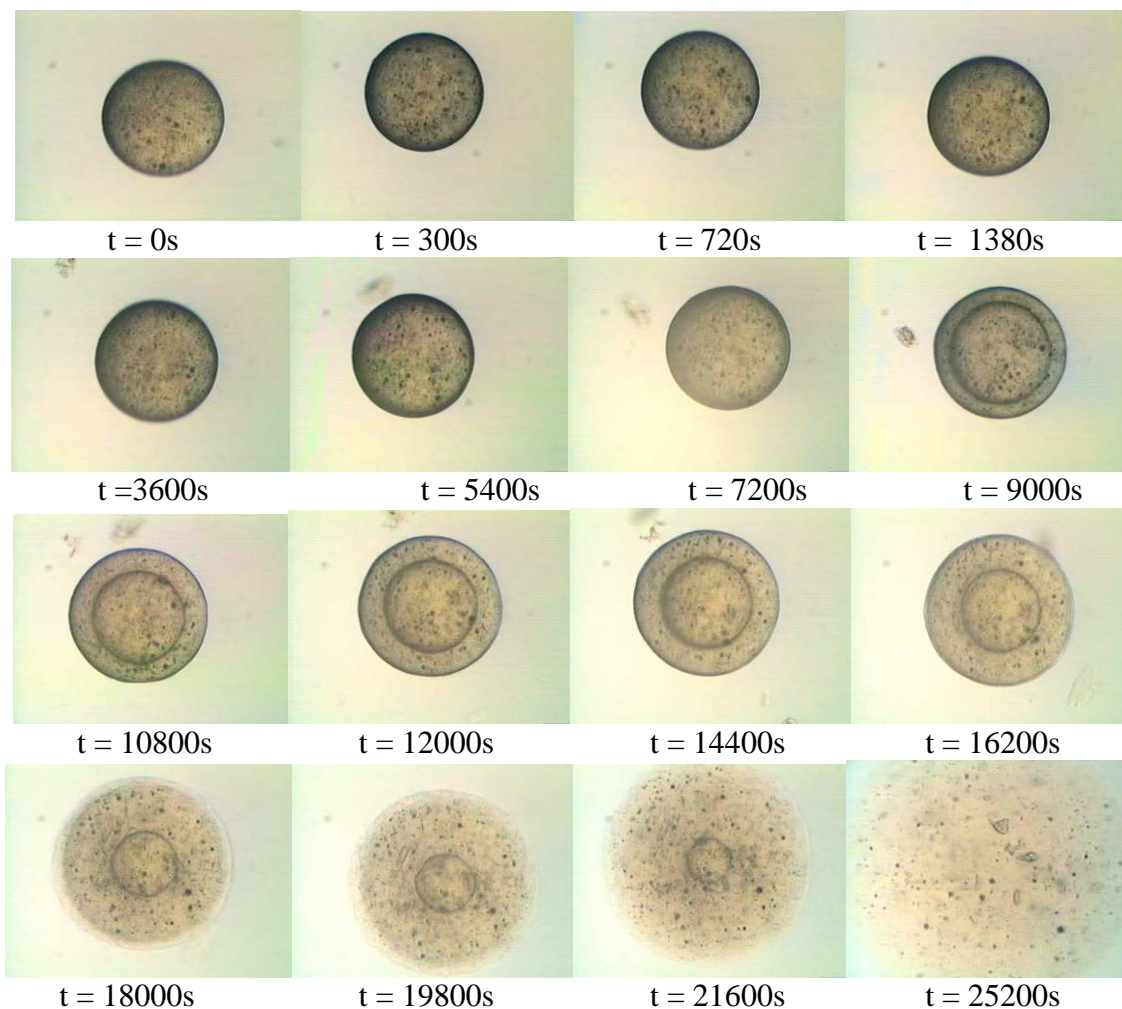


Rys. 3. Zdjęcia SEM granulatu nitrocelulozowego, a) warstwa zewnętrzna i wewnętrzna, b) warstwa wewnętrzna.

Różnica w strukturach zewnętrznej i wewnętrznej powoduje różną szybkość penetracji tych warstw przez żelatynizator. Aby plastyfikator spowodował pęcznienie zewnętrznej granicy potrzebuje więcej czasu, ponieważ warstwa ta nie wykazuje tak dużej porowatości, jak warstwa wewnętrzna.

3.2 Badanie wpływu nitroestru na sferyczny granulat nitrocelulozowy

Badania polegały na pomiarze zmiany wielkości promienia granuli w czasie. Granula NC była termostatowana wraz z plastyfikatorem w stałej temperaturze. Pomiar prowadzono do momentu braku zmiany średnicy. Na rys. 4 przedstawiono przykładowe obrazy zmian średnicy i granicy penetracji granuli NC zanurzonej w NG, w temperaturze 326,15 K.



Rys. 4 Fazy spęczniania granulatu NC w NG w czasie w temp. 326,15 K.

Proces oddziaływania nitroestrów na granulę składa się z trzech etapów:

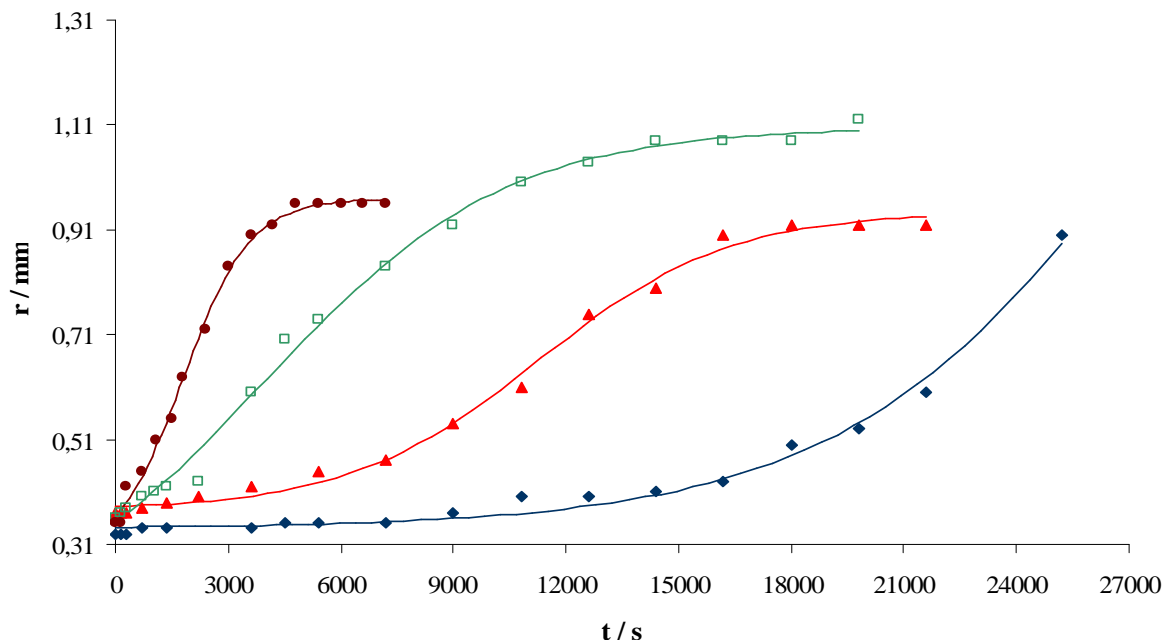
- zwilżania powierzchni porów, czemu towarzyszy powolny wzrost objętości granuli,
- wypełnienie porów – pojawienie się granicy penetracji,
- pojawienie się granicy żelu przezroczystego – penetracja nitroestrów w mikroporach.

Na rys. 5 przedstawiono granice penetracji DEDGN w granuli NC.

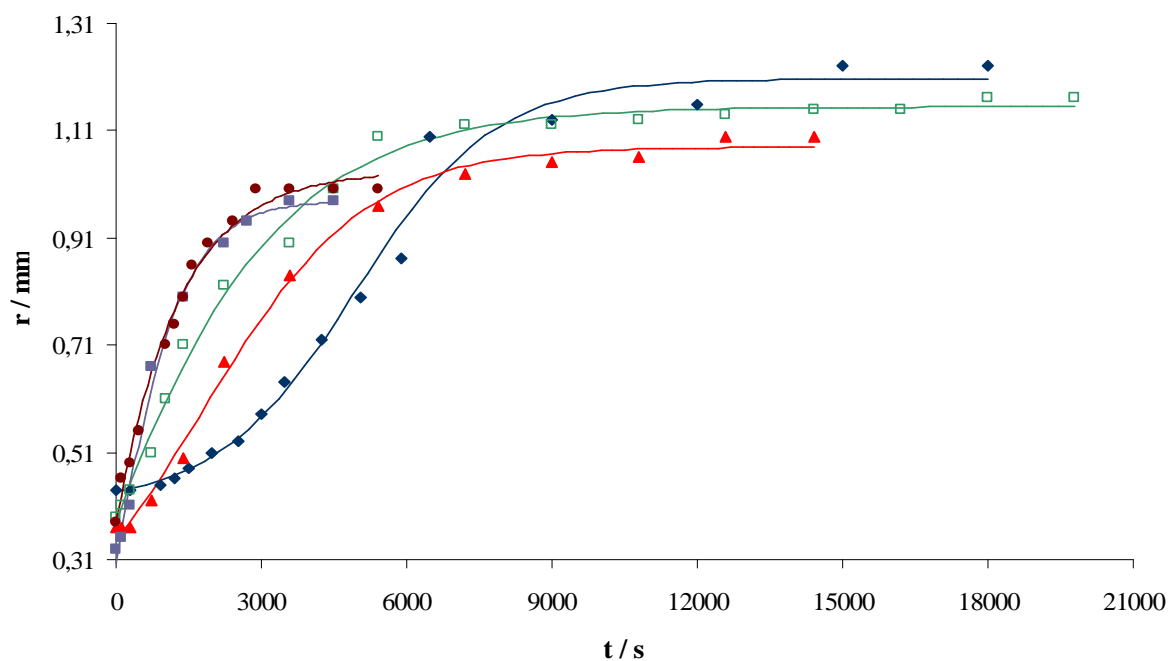


Rys. 5 Granice penetracji DEDGN w granuli NC.

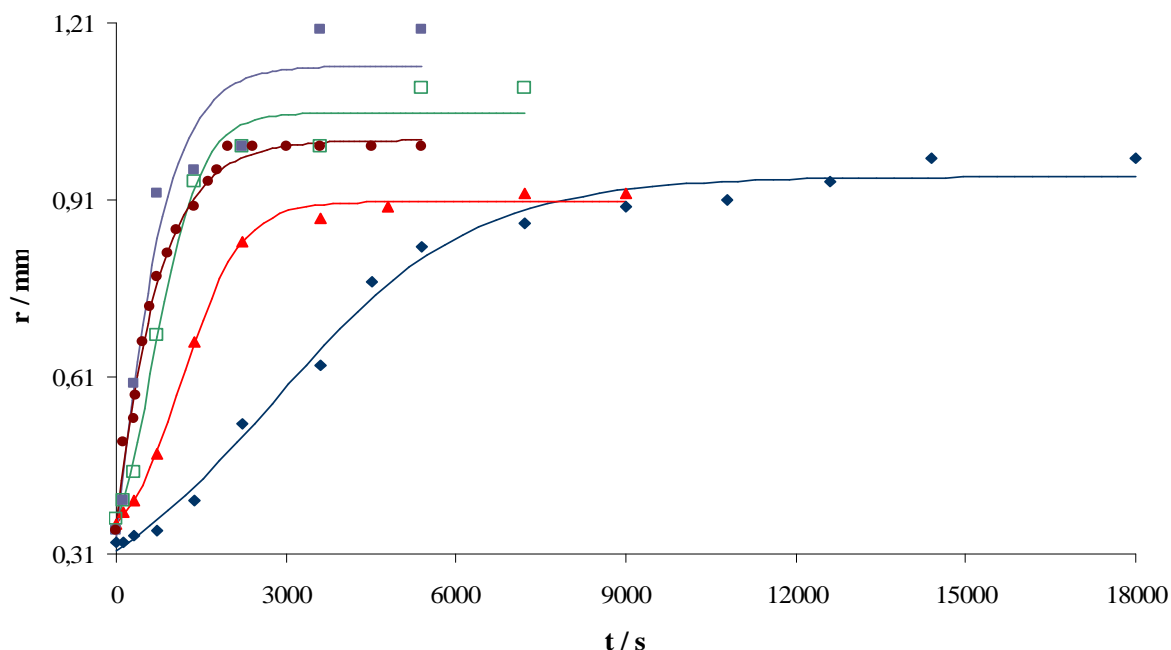
W opracowaniu skupiono się na zmianach zewnętrznej średnicy granuli w czasie oddziaływania żelatynizatora, ponieważ te zależności będą odpowiedzialne za szybkość utwardzania granuli. Dane eksperymentalne dobrze można opisać za pomocą funkcji sigmoidalnej Boltzman'a w całym zakresie zmian rozmiarów granuli. Na rysunkach 6-8 przedstawiono zależności zmian rozmiarów średnicy od czasu dla poszczególnych żelatynizatorów w różnych temperaturach.



Rys. 6 Zależność zmian średnicy granuli NC od czasu procesu pęcznienia granul dla NG (326,15K ◆ , 336,15 K ▲ , 346,15 K □ , 363,15K ●).

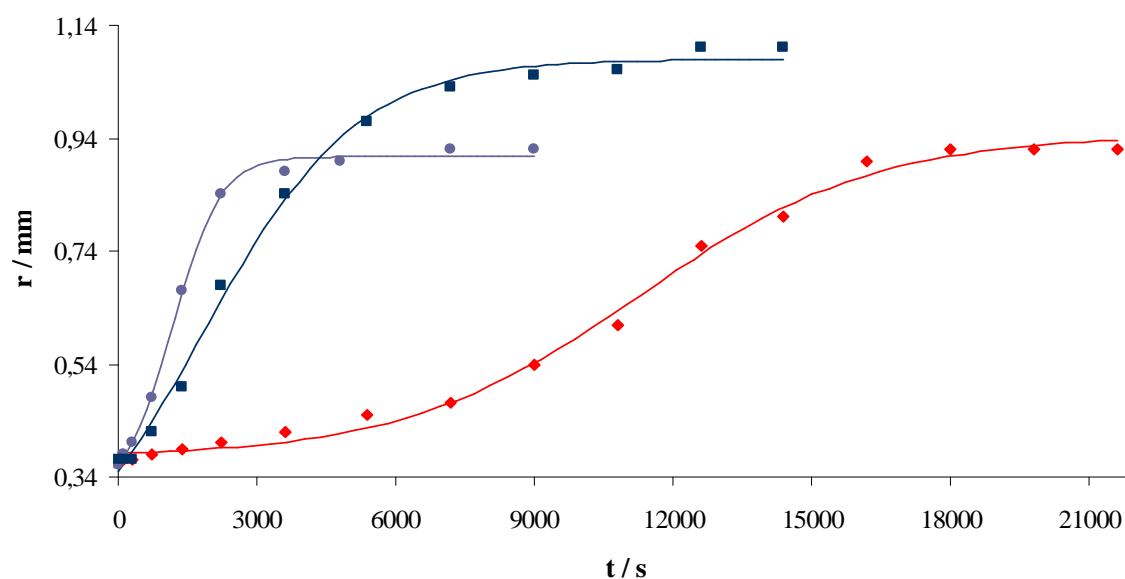


Rys. 7 Zależność zmian średnicy granuli NC od czasu procesu pęcznienia dla TEDGN (326,15K ◆ , 336,15 K ▲ , 346,15 K □ , 356,15 K ■ , 363,15K ●).



Rys. 8 Zależność zmian średnicy granuli NC od czasu procesu pęcznienia dla DEDGN (326,15K \blacklozenge , 336,15 K \blacktriangle , 346,15 K \square , 356,15 K \blacksquare , 363,15K \bullet).

Z przedstawionych wykresów wynika, że funkcja Boltzman'a najlepiej opisuje dane eksperymentalne dla NG, ponieważ dla DEDGN i TEDGN proces pęcznienia zachodzi znacznie szybciej i początkowy etap ma za krótki okres, aby móc dobrze uchwycić zależność (rys.9).



Rys. 9 Porównanie procesu pęcznienia w temperaturze 336,15 K dla NG (\blacklozenge), DEDGN (\bullet) i TEDGN (\blacksquare)

Analizując dane liczbowe zmian średnicy od czasu można wyodrębnić dwa zakresy. Pierwszy zakres odpowiada liniowym zmianom średnicy od czasu i można go opisać równaniem (3). Drugi zakres związany z pojawieniem się granic penetracji opisano zależnością (1) dla modelu Tanaki.

$$r(t) = a + k * t \quad (3)$$

gdzie:

$r(t)$ – średnica w czasie t

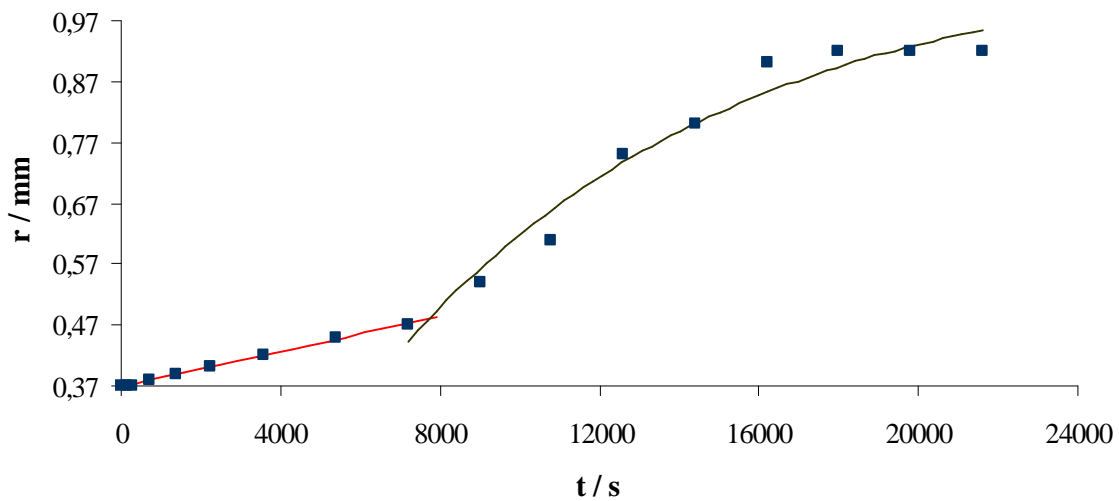
a – parametr stały odpowiadający średnicy początkowej granuli ($t = 0$)

k – stała szybkości penetracji

t - czas

Na rys. 10 przedstawiono przykładowe oba zakresy dla NG w temperaturze 336,15 K. Do opisu wybrano dane eksperymentalne dla NG, ponieważ okres trwania pierwszego etapu jest najdłuższy dla tego żelatynizatora. W przypadku pozostałych plastyfikatorów pierwszy zakres jest znacznie krótszy i nie pozwala na wyznaczenie z zadawalającą dokładnością parametrów z równania (3).

W tabeli 2 umieszczono stałe szybkości penetracji (k), wyznaczone zgodnie z równaniem (3) dla NG. Zależność liniową obserwowano do czasu pojawienia się granicy penetracji żelatynizatora i naszym zdaniem odpowiada to procesowi zwilżania powierzchni nanoporów.



Rys. 10. Zależność średnicy granuli od czasu dla NG, 336,15 K.

Tabela 2. Stałe szybkości penetracji NG.

| T [K] | a [mm] | $k * 10^5$ [mm*s ⁻¹] |
|--------|------------------|----------------------------------|
| 326,15 | $0,33 \pm 0,003$ | $0,58 \pm 0,042$ |
| 336,15 | $0,37 \pm 0,001$ | $1,44 \pm 0,029$ |
| 346,15 | $0,37 \pm 0,005$ | $3,18 \pm 0,44$ |
| 363,15 | $0,35 \pm 0,016$ | $14,95 \pm 4,12$ |

Wykorzystując model Tanaki (1) wyznaczono czasy relaksacji (τ) dla poszczególnych ciekłych nitroestrów w określonych temperaturach, a także współczynnik dyfuzji (D) wyznaczony z zależności (2). Rezultaty zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Czas relaksacji (τ) i współczynnik dyfuzji (D).

| Plastyfikator | T [K] | τ [s] | $D \cdot 10^5$ [$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$] |
|---------------|--------|-----------------|--|
| TEDGN | 326,15 | 4746 ± 966 | 5,26 |
| | 336,15 | 3819 ± 426 | 7,92 |
| | 346,15 | 2760 ± 160 | 12,4 |
| | 356,15 | 1104 ± 147 | 21,75 |
| | 363,15 | 1312 ± 106 | 19,1 |
| DEDGN | 326,15 | 4576 ± 556 | 5,24 |
| | 336,15 | 1626 ± 253 | 13,0 |
| | 346,15 | 1087 ± 177 | 27,8 |
| | 356,15 | 814 ± 210 | 44,2 |
| | 363,15 | 736 ± 41 | 34,0 |
| NG | 336,15 | 8503 ± 2860 | 2,49 |
| | 346,15 | 5501 ± 347 | 5,7 |
| | 363,15 | 1767 ± 250 | 13,0 |

Zaskakujący rezultat otrzymano dla DEDGN i TEDGN. Współczynniki dyfuzji w temperaturze 363,15 K są mniejsze niż w temperaturze 356,15 K. Ten efekt może być spowodowany różnym udziałem kinetycznym tworzenia żelu nietransparentnego i transparentnego w całkowitym procesie wzrostu objętości granuli, co ilustruje rys.5.

4. Wnioski

Najmniejszy współczynnik dyfuzji otrzymano dla NG, co oznacza, że czas utwardzania metodą odlewania lub zalewania jest najdłuższy. Dla tego nitroestru do procesu wypełnienia wolnej przestrzeni należy zastosować zależność 3. Najszybciej penetruje DEDGN, a jego współczynnik dyfuzji jest około dwukrotnie większy od współczynnika dla NG.

Badane nitroestry powodują ograniczone pęcznienie, co sprawia, że istnieje granica między maksymalnie spęczniałą granulą, a czystym, ciekłym nitroestrem. Brak procesu rozpuszczania powoduje, że badane nitroestry będą tworzyły granicę międzyziarnową w formowanym paliwie. Nie spowodują one pełniej homogenizacji paliwa. Istnieje konieczność dodania do nitroestrów innego składnika, który spowoduje zanik granicy międzyziarnowej granul.

Literatura

- [1] Kubota N., *Propellant and Explosives, Thermochemical Aspect of Combustion*, Wydanie drugie zmienione, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007, str. 77-78, 90-93
- [2] Urbański T. *Technologia materiałów wybuchowych* WMON, Warszawa 1956
- [3] Książczak A., Pawłowski W., Boniuk H., *Paliwa raketowe otrzymane metodą odlewania*, III Konferencja Naukowo-Techniczna, „Badania i rozwój systemu BM-21 oraz nowoczesnej amunicji” – Amunicja 2002, Kołobrzeg, str. 279-288
- [4] Patent US 3,378,611
- [5] Pawłowski W, Syczewski M., *Podstawy technologii odlewanych, jednorodnych stałych paliw raketowych*, Techniki i Uzbrojenia i Radiolokacji WITiU 68, 1999, str. 99-107
- [6] Patent US 3,867,214

- [7] Köhler J., Meyer R., *Explosives*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993, str. 98, 243
- [8] Tanaka T. Fillmore D.J., *J. Chem. Phys.* 70(03), 1979, str. 1214-1218