



## BADANIE WŁAŚCIWOŚCI WYBRANYCH MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH JAKO WARSTWY ABLACYJNEJ W SILNIKACH RAKIETOWYCH NA PALIWO STAŁE

### *TESTING PROPERTIES OF SELECTED POLYMER MATERIALS FOR ABLATIVE LAYERS IN ROCKET SOLID FUEL MOTORS*

Natalia BANACKA, banackan@witu.mil.pl, ORCID: 0000-0003-1583-115X  
Dariusz SOKOŁOWSKI, sokolowskid@witu.mil.pl, ORCID: 0000-0002-8161-6952  
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Pr. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka  
*Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszynskiego St., 05-220 Zielonka, Poland*

Mirosław SZCZEPANIK, mszczepanik@zpsgamrat.pl  
Zakład Produkcji Specjalnej Gamrat Sp. z o. o., 38-200 Jasło ul. Mickiewicza 108  
*Special Production Plant "GAMRAT"; 108 Mickiewicza St., 38-200 Jasło, Poland*

DOI: 10.5604/01.3001.0054.4796

**Streszczenie:** W artykule zamieszczono podstawowe informacje na temat wykorzystywania izolacji termicznej w silnikach raketowych na paliwo stałe. Dokonano podziału materiału izolacyjnego wraz z przykładami polimerów, które są stosowane do ochrony powierzchni wewnętrznej silnika w trakcie spalania paliwa i jego produktów o wysokiej temperaturze. W niniejszej pracy przeprowadzono badania dla wybranych materiałów polimerowych wykorzystywanych w trakcie produkcji silników raketowych na paliwo stałe i wytypowano polimer o najlepszych właściwościach ablacyjnych. Metoda badań polegała na przeprowadzeniu badań fizykochemicznych oraz mechanicznych. Wykonanie pomiarów DSC i TG umożliwiło zaobserwowanie przemian fazowych danego materiału pod wpływem zmian temperaturowych.

**Słowa kluczowe:** izolacja termiczna, silniki raketowe, stałe paliwo raketowe, polimery

### 1. Wstęp

Rozwój silników na paliwo stałe w przemyśle lotniczo-kosmicznym przyczynił się do wykorzystania różnych materiałów kompozytowych oraz polimerowych w ich budowie.

**Abstract:** The article presents basic information about using thermal insulation in rocket solid fuel motors. A breakdown of the insulating material is given with examples of polymers used to protect motor internal surface at combustion of fuel and its high-temperature products. Tests were carried out in the work for selected polymer materials used at production of rocket solid fuel motors, and the polymer was indicated with the best ablative properties. The method of testing consisted of physicochemical and mechanical tests. Performing DSC and TG measurements made it possible to observe the phase transformations of a given material under the influence of temperature changes.

**Keywords:** thermal insulation, rocket engines, solid rocket fuel, polymers

### 1. Introduction

The development of solid fuel motors in the aerospace industry has contributed to the use of various composite and polymeric materials in their construction. Dur-

W trakcie konstruowania danych elementów silnika, brano pod uwagę wysoką temperaturę spalania paliwa raketowego osiągająca zakres 2000 – 4000 K i powyżej [2]. Aby zapobiec potencjalnemu rozerwaniu komory silnika, spowodowanego przez występujące produkty spalania w formie gazowej, stosuje się izolację termiczną. Każdy materiał izolacyjny użyty w korpusie silnika raketowego na paliwo stałe musi spełnić wiele następujących kryteriów [17, 19-20]:

- prawidłowe wiązanie z paliwem i obudową silnika niezależne od charakterystyki wiązania materiału izolacyjnego;
- wiązanie struktury materiału izolacyjnego powinno wystąpić około temperatury pokojowej;
- powinien zawierać niską prędkość ablacji liniowej ( $< 0,2 \text{ mm s}^{-1}$ );
- mieć niską gęstość ( $< 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) w celu zmniejszenia masy jednostki napędowej;
- zachować kompatybilność z innymi składnikami silnika raketowego;
- być odpornym na utratę właściwości z upływem czasu;
- wykazywać niską absorpcję wilgoci;
- być wystarczająco sztywny;
- być wytrzymały;
- mieć właściwości cieplne: przewodność cieplna ( $< 5 * 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), ciepło właściwe ( $> 0,4 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [17];

W warstwach izolacyjnych można zaobserwować obecność szeregu wad powierzchniowych. Jedną z nich jest nieciągłość powierzchni w postaci ubytków, wtrąceń ciał obcych/zanieczyszczeń, tj. kurzu, wilgoci, domieszek innego kompozytu, itp. [3,15].

W zależności od doboru składników stałego paliwa raketowego, materiał ablacyjny musi zostać odpowiednio dopasowany składem chemicznym, aby zapobiec ewentualnej zmianie w składzie kompozycji paliwowej. Jednakże, nie każdy materiał izolacyjny może być zastosowany do pokrycia korpusu silnika [5, 18]. Materiał ablacyjny dzieli się na gu-

ing the design of the engine components, the high combustion temperature of the rocket fuel reaching the range of 2000 - 4000 K and above was taken into account [2]. Thermal insulation is used to prevent potential break out of the motor's chamber by gaseous products of combustion. Each insulating material used in the frame of a rocket solid propellant motor has to meet following criteria [17, 19-20]:

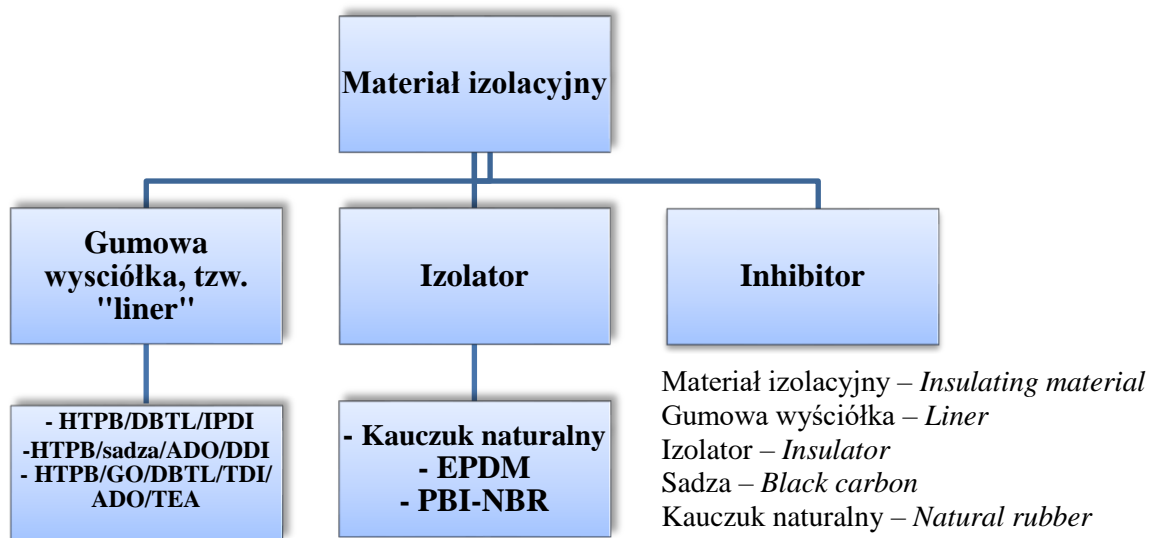
- Proper bonding of insulating material with propellant and motor casing independently on bonding characteristics;
- The bonding of the insulation material structure has to occur at ambient temperatures;
- Low linear ablation rate ( $< 0.2 \text{ mm s}^{-1}$ );
- Low density ( $< 1.2 \text{ g cm}^{-3}$ ) to reduce the motor mass;
- Compatibility with other components of rocket motor;
- Resistance against loss of properties in course of time;
- Low absorption of moisture;
- Sufficient rigidness;
- High strength;
- Thermal properties: thermal conductivity ( $< 5 * 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), specific heat ( $> 0.4 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [17];

The insulating layers show many superficial flaws. Discontinuity of surface in the forms of cavities, inclusions of foreign/contamination bodies i.e. dust, moisture, additives of another composite, etc., is one of them [3,15].

Chemical composition of the ablating material has to be matched to the ingredients of the rocket solid fuel to avoid any changes of the fuel composition. But not each insulating material can be used for covering the frame of motor [5, 18]. The ablative material consists of a rubber liner, insulator and inhibitor (Fig.1). For this

nową wyściółkę zwaną „linerem”, izolator oraz inhibitor (rys.1). Do tego celu stosuje się kauczuki organiczne, jakim są elastomery np. terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM), guma poliuretanowa (PU), kauczuk naturalny itp. Dodatkowo do wymienionych elastomerów dodaje się wypełniacze (np. sadza, mika, węglan wapnia, itd.) w celu poprawy właściwości gum [17-19].

purpose there are used organic rubbers like elastomers, for instance ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), polyurethane rubber (PU), and natural rubber, etc. Moreover, there are different fillers added to these elastomers (e.g. soot, mica, calcium carbonate, etc.) to improve the properties of rubbers [17-19].



Rys. 1. Budowa wybranego materiału izolacyjnego (opracowanie własne)

Fig. 1. Structure of selected insulating material (own development)

## 2. Podział materiału izolacyjnego

### a. Liner

„Liner” jest złożony z elastycznego polimeru, który zostaje zastosowany pomiędzy materiałem pędnym a izolatorem (rys. 2) [1,8,12-13,17]. Powłoka ta ma zapewnić bezpieczeństwo użytkowania silnika, w którym występują produkty spalania o wysokiej temperaturze. Jednakże zastosowanie tego typu izolacji wiąże się z szeregiem różnych wymagań, tj. maksymalna grubość powłoki powinna wynosić 0,2 mm, posiadać wysoką wytrzymałość oraz odporność na wysokie temperatury. Dużą zaletą lineru jest zdolność uszczelnienia korpusu silnika zbudowanego z

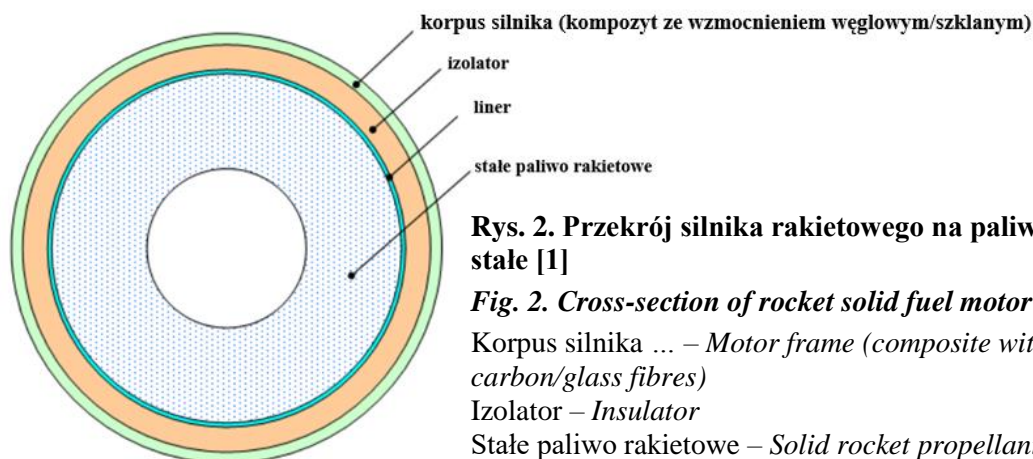
## 2. Parts of Insulating Material

### a. Liner

Liner consists of elastic polymer which is placed between propellant and insulator (Fig. 2) [1,8,12-13,17]. The coating secures the safety of operation of the motor containing the combustion products of high temperature inside. But the application of such type of insulation is connected with many different requirements, i.e. the maximum coating thickness of the coating has to be 0,2 mm, and it has high strength and resistance against high temperatures. Tightening is a significant advantage of the liner because the motor

użyciem włókna węglowego lub szklanego, ponieważ często wykazują one strukturę porowatą. Uszczelnienie to uniemożliwia przepływ przez kompozyt spalin, powstających podczas spalania paliwa w otoczeniu wysokiego ciśnienia występującego w komorze silnika. [17-19].

case is made from carbon or glass fibres and often indicate a porous structure. This sealing prevents the flowing through the composite of combustion products which are created at combustion of fuel in conditions of high pressure existing in the motor's chamber. [17-19].



**Rys. 2. Przekrój silnika raketowego na paliwo stałe [1]**

*Fig. 2. Cross-section of rocket solid fuel motor [1]*

Korpus silnika ... – Motor frame (composite with carbon/glass fibres)

Izolator – Insulator

Stałe paliwo raketowe – Solid rocket propellant

W składzie powłoki izolacyjnej (linera) znajduje się spoiwo, plastyfikator, katalizator i utwardzacz. Najczęściej używanym spoiwem jest polibutadien zakończony grupą hydroksylową (HTPB). Ze względu na swój ciekły stan skupienia charakteryzuje go wysoka odporność chemiczna, dobra lepkość oraz odpowiednia wytrzymałość. Jako utwardzacz, często wykorzystuje się diizocyjanian lub poliizocyjanian, przez co wzrasta siła wiązania struktury mieszaniny. Jest to ważna cecha komponentu, ponieważ w przeciwnym razie nastąpi odspojenie w strukturze paliwo – inhibitor, co będzie skutkowało rozerwaniem komory silnika. Oprócz rygorów związanych z odpowiednią stabilnością termiczną, właściwościami mechanicznymi – dużą rolę pełnią właściwości anti-migracyjne. Odpowiedni dobór składu odczynników, a także zastosowanie nieorganicznych dodatków może zmniejszyć migrację cząsteczek pochodzących np. od plastyfikatora [10]. Zastosowanie utwardzacza w połączeniu z HTPB o długich łańcuchach wę-

The insulating coat (liner) consists of a binder, plasticizer, catalyst, and curing agent. Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) is the most commonly used binder. Due to its liquid state it is characterised by a high chemical resistance, good viscosity and adequate strength. Diisocyanate and polyisocyanates are often used as curing agent to enhance the bonding power of composition's structure. It is an important feature of the component because in the opposite case the structure of propellant-inhibitor can delaminate, making the motor chamber break out. Despite the requirements connected with demanded thermal stability and mechanical properties – there is a great meaning of the anti-migrating properties. A suitable selection of reagents and application of inorganic additives may reduce the migration of particles originating for instance from the plasticizer [10]. Application of a curing agent in combination with HTPB with long hydrocarbon

glowodorowych powoduje wzrost odporności na wilgoć. Jednakże, trzeba zwrócić uwagę na dobranie odpowiedniego stosunku NCO/OH, który powinien wynosić 0,9 [6,16-19]. Zachowanie powyższej proporcji spowoduje mocniejsze związanie "linera" z zastosowanym paliwem rakielowym [4,6,21]. Nakładanie "linera" na warstwę wewnętrzną silnika odbywa się wg ustalonych metod. Najpopularniejszymi z nich jest metoda manualna i natryskowa [6,12]. Jedną z czynności zawartych w metodach to odtłuszczenie powierzchni wewnętrznej w celu usunięcia zanieczyszczeń. Po odparowaniu rozcieńczalnika, nakłada się warstwę izolacyjną, wcześniej rozcieńczoną substancją, niezmienną jej struktury (np. dichlorometanem -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) w stosunku 1:1. Użyty rozcieńczalnik powinien być tak dobrany, aby po nałożeniu "linera", odparował [12].

## **b. Izolator**

Od wielu lat projektowano silniki rakielowe na paliwo stałe, tak aby dzięki modyfikacji właściwości mechanicznych lub fizykochemicznych osiągały, jak najwyższe osiągi. W wyniku tego konieczny był dobór materiału izolacyjnego, tak aby był odporny na wysokie temperatury i naprężenia spowodowane występowaniem wysokiego ciśnienia w komorze spalania. Dla zwiększonej ochrony termicznej korpusu silnika rakielowego oraz dyszy stosuje się popularne, łatwo dostępne i tanie elastomery, np. EPDM. Charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie i zginanie, a także niską rozszerzalnością [7]. Zaletą izolatora (np. terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy - EPDM, guma poliuretanova - PU) jest dobra przyczepność do korpusu silnika oraz do zastosowanego paliwa rakielowego [7]. Ważna jest również grubość warstwy izolacyjnej, która powinna mieścić się w granicach 1-3 mm. Najpopularniejszą metodą

chains increases the resistance against moisture. But the attention has to be paid for matching the relation NCO/OH, which has to be 0,9 [6,16-19]. The above proportion secures stronger adherence of the liner to the applied rocket fuel [4,6,21]. There are a few methods for applying the liner into the inner layer of the motor. The manual and spraying methods are most commonly used [6,12]. One of activities included in the methods is degreasing of the inner surface to remove contaminations. After evaporation of a solvent, the insulating layer is put on, which is earlier diluted by a substance unchanging its structure (e.g. dichloromethane -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in relation 1:1. The used diluter has to be carefully selected to secure it vaporises out after application of the liner [12].

## **b. Insulator**

For many years rocket solid fuel motors have been designed to get the best performance by modification of mechanical or physicochemical properties. For this reason a type of material was needed with resistance to high temperatures and stresses caused by the high pressure existing in the combustion chamber. Easy accessible and unexpensive elastomers, e.g.. EPDM, are commonly used for the increased thermal protection of the rocket motor frame. They are characterised by a high tensile and bending resistance, and low expansion, as well [7]. The insulator (e.g. ethylene-propylene-diene terpolymer - EPDM, polyurethane rubber - PU) is preferable due to good adhesion to the motor casing and to the applied rocket propellant [7]. The thickness of the insulating layer is also important and it has to be within 1-3 mm. The most common method of applying elastomers to

umieszczania elastomerów w silniku jest przyklejenie warstwy gumy wewnątrz jego korpusu, a następnie wulkanizowanie jej w temperaturze ok. 80-100 °C w autoklawie lub piecu. Umożliwi to lepsze wiązanie z wewnętrzną warstwą silnika raketowego [17]. Często zastosowana guma jest nietrwała, twarda lub nie odporna na oddziaływanie wysokiej temperatury, dlatego stosuje się różnego rodzaju dodatki innych tworzyw, włókien oraz metali powodujących wzrost wytrzymałości oraz poprawę właściwości fizycznych i chemicznych [11,14]. Dodatkowo, bardzo ważną cechą materiałów izolacyjnych jest zdolność do rozpraszania ładunków statycznych, które gromadzą się na ich powierzchni. Izolator o wysokiej rezystywności nie rozprasza ładunków elektrostatycznych w odpowiednim czasie, przez co ryzyko niebezpieczeństwa wzrasta. W patencie (US6691505B2) opisano zastosowanie azbestu, jako jednego z zadowalających dodatków, które zmniejszają rezystancję po jego dodaniu do kauczuku butadienoakrylonitrylowego. Azbest był używany na szeroką skalę, jednak został on wycofany z użycia w przemyśle raketowym ze względu na jego rakotwórczość [9].

### c. Inhibitor

W terminologii raketowej, pojęcie inhibitor odnosi się do warstwy ochronnej, która zabezpiecza część powierzchni zewnętrznej paliwa w silniku i zapobiega jego niekontrolowanemu spalaniu. Najczęściej stosuje się materiały polimerowe (np. guma poliuretanowa), które są odporne na działanie wysokich temperatur [17-18].

Skuteczny inhibitor wykorzystywany w silnikach raketowych na paliwo stałe musi spełniać określone wymagania (np. niska przewodność cieplna, dobre właściwości wiązania z paliwem, niski koszt produktu, odporność na

an engine is sticking a rubber on the inside of the engine casing for subsequent vulcanisation at a temperature of approximately 80-100 °C in an autoclave or furnace. It can provide a better binding with the inner layer of rocket motor [17]. It often happens that the used rubber is instable, hard, or unresistant against the action of high temperature and then different additives are used in form of other plastics, fibres, and metals increasing the strength, and improving physico-chemical properties [11,14]. Additionally, a capability for dissipation of superficial electric static charges is a very important feature of insulating materials. An insulator with a high specific resistance does not dissipate the electrostatic charges within a suitable time what increases the level of risk. Patent (US6691505B2) describes the application of asbestos as one of satisfying additives diminishing the resistance after its adding to the acrylonitrile butadiene rubber. Asbestos was widely used, but it was withdrawn from the usage in the rocket industry due to its carcinogenic properties [9].

### c. Inhibitor

In rocket terminology, the term inhibitor refers to a protective layer that protects part of the outer surface of the propellant in the engine and prevents its uncontrolled combustion. Polymer materials are mostly used (e.g. polyurethane rubber) as they are resistant to action of high temperatures [17-18].

The effective inhibitor applied in rocket solid propellant motors has to fulfill specific requirements (e.g. low thermal conductivity, good parameters for bonding with the propellant, low cost, resistance to

pełzanie w obecności przepływu gazu, odporność na degradację termiczną oraz dużą dostępność materiałów do produkcji materiału), aby mógł wykazywać wysoką wydajność w trakcie zastosowania [22].

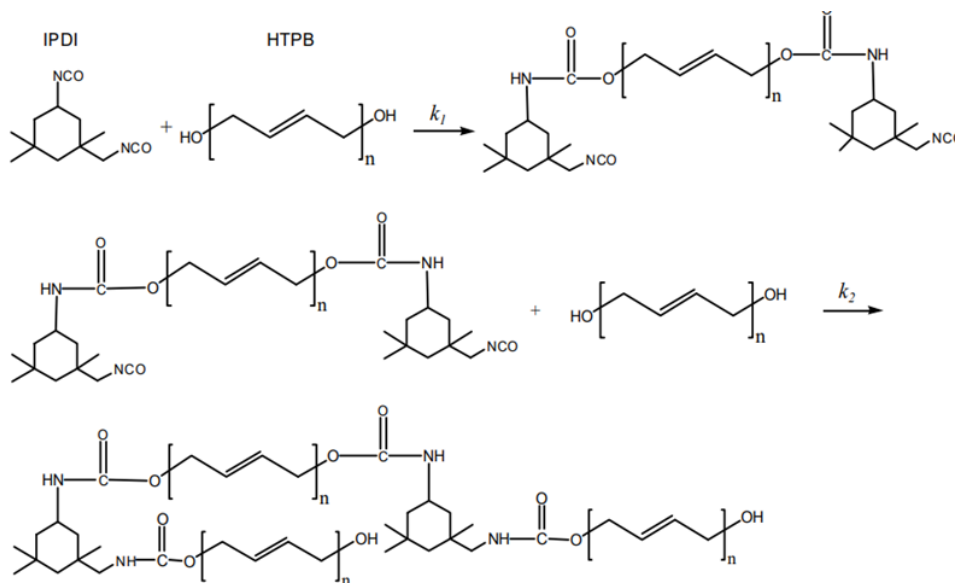
### 3. Sieciovanie gumy poliuretanowej

Otrzymywanie gumy poliuretanowej składa się z dwóch etapów (rys. 3). Pierwszy etap reakcji polega na wiązaniu się cząsteczki polimeru HTPB, zawierającej grupy hydroksylowe z utwardzaczem izocyjanianowym, IPDI. W wyniku tego zachodzi reakcja egzotermiczna. Etap ten przebiega bardzo szybko, ze względu na zachodzący mechanizm kontroli kinetycznej w celu uzyskania stabilnego produktu reakcji [8].

creeping in the presence of flowing gas, resistance to thermal degradation and easy access to materials needed for its production) to represent high effectiveness at the usage [22].

### 3. Crosslinking of polyurethane rubber

The process of producing polyurethane rubber consists of two parts (Fig. 3). The first part of the reaction is based on the binding of HTPB polymer particle, containing the hydroxyl groups, with curing agent, IPDI. In the result, an exothermic reaction runs over. This part of the reaction proceeds very quickly taking into account the kinetic control mechanism to obtain a stable reaction product [8].



Rys. 3. Mechanizm sieciovania gumy poliuretanowej [8]

Fig. 3. Crosslinking mechanism for polyurethane rubber [8]

W kolejnym etapie szybkość sieciovania ulega spowolnieniu, gdzie podczas ponownego łączenia się grup hydroksylowych pochodzących z produktu przejściowego z izocyjanianowymi grupami utwardzacza, dochodzi do utworzenia się struktury trójwymiarowej polimeru [8]. Zastosowanie odpowiedniego ka-

In the next part, the rate of crosslinking slows down and the process of multiple bonding of hydroxyl groups derived from the intermediate product with the isocyanine groups of the curing agent produces a three-dimensional polymer structure [8]. Application of suitable cata-

talizatora (np. DBTL) pozwala na kontrolę sieciowania, w wyniku czego powstaje elastomer poliuretanowy o dobrych właściwościach mechanicznych [17].

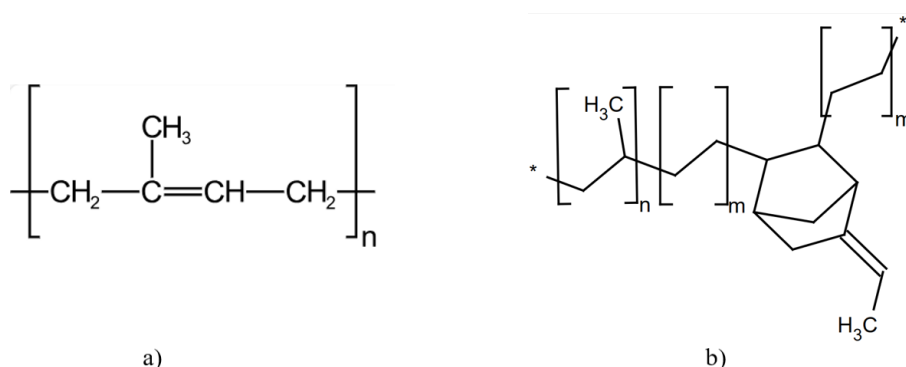
#### 4. Część eksperymentalna

Do badań nad materiałami izolacyjnymi do silnika raketowego na paliwo stałe wykorzystano 2 rodzaje gum (rys. 4) pełniących funkcję izolatora oraz 3 gumy poliuretanowe różniące się składem, wykorzystywane w procesie ablacyjnym jako „liner” (tabela 1). W badanych gumach polimerowych, głównym składnikiem był HTPB o nazwie handlowej POLYVEST®HT producenta EVONIK.

lyst (e.g. DBTL) allows the controlling of the crosslinking to get result in a polyurethane elastomer with good mechanical properties [17].

#### 4. Experimental Part

Insulating materials for rocket solid propellant motors were tested by using 2 types of rubber (Fig. 4) as the insulator, and 3 polyurethane rubbers with different composition as the liner used in the ablative process (table 1). The HTPB with trading name POLYVEST®HT manufactured by EVONIK was the main reagent of tested polyurethane rubbers.



Rys. 4. Badane gumy wulkanizacyjne: a) kauczuk naturalny, b) EPDM

Fig. 4. Tested vulcanisation rubbers: a) natural rubber, b) EPDM

Tabela 1. Skład badanych gum poliuretanowych

Table 1. Composition of tested polyurethane rubbers

Nazwa Name	Skład Composition
Guma poliuretanowa 1 <i>Polyurethane rubber nr 1</i>	HTPB + 0,5% DBTL + IPDI
Guma poliuretanowa 2 <i>Polyurethane rubber nr 2</i>	HTPB + sadza ( <i>soot</i> ) + 0,5% DBTL + IPDI
Guma poliuretanowa 3 <i>Polyurethane rubber nr 3</i>	HTPB + sadza ( <i>soot</i> ) + 0,25% DBTL + IPDI

##### 4.1. Badanie właściwości fizyko-chemicznych

Dla każdego materiału polimerowego wykonano podstawowe badania fizyko-chemiczne w celu porównania ich właściwości (tabela 2).

##### 4.1. Physico-chemical analysis

The basic physicochemical tests were performed for each polymer material to compare their properties (table 2).



Tabela 2. Wyniki badań właściwości fizyko-chemicznych  
 Table 2. Results of physicochemical tests

Materiał badawczy <i>Testing material</i>	Czas utwardzenia/ wulkanizacji <i>Time of curing vulcanisation</i>	Gęstość <i>Density</i> [g/cm <sup>3</sup> ]	Twardość <i>Hardness</i> [ShA]	Chłonność wody <i>Water absorption</i> [%]	
				I próba <i>I trial</i>	II próba <i>II trial</i>
Kauczuk naturalny <i>Natural rubber</i>	25 min (T=150 °C)	1,20±0,02	51,4±2,0	0,12	0,30
Guma EPDM <i>EPDM rubber</i>	20 min (T=150 °C)	1,18±0,03	50,4±2,0	0,53	0,68
Guma poliuretanowa 1 <i>Polyurethane rubber 1</i>	24 h (T=23 °C)	0,84±0,01	19,8±2,0	0,08	0,45
Guma poliuretanowa 2 <i>Polyurethane rubber 2</i>	24 h (T=23 °C)	0,75±0,09	58,2±2,0	0,29	0,29
Guma poliuretanowa 3 <i>Polyurethane rubber 3</i>	36 h (T=23 °C)	0,92±0,01	25,0±1,0	0,36	0,40

W trakcie badań zaobserwowano, że guma EPDM wykazuje krótszy czas wulkanizacji niż kauczuk naturalny. Dodatkowo, charakteryzuje się niższą gęstością oraz twardością, co świadczy o większej elastyczności. W przeciwieństwie do kauczuku naturalnego ma większą chłonność wody. Zmniejszenie dodatku katalizatora lub dodanie takich substancji, jak sadza zmienia parametry gum poliuretanowych. Guma poliuretanowa 2 i 3 wykazuje optymalne właściwości do stosowania jej w korpusie silnika. Badanie chłonności wykazało niską zawartość wody w masie. Po wysuszeniu, ostudzeniu i ponownym badaniu chłonności wynik był porównywalny do pierwszej próby. Dla gumy poliuretanowej 1, wyniki różniły się od siebie, co może świadczyć o możliwej zmianie struktury w próbce w trakcie suszenia.

Dla każdej badanej grupy materiałów ablacyjnych zbadano odporność na wykorzystane odczynniki w trakcie produkcji silnika na paliwo stałe. W badaniu użyto następujące odczynniki o klasie czystości cz.d.a. firmy POL-AURA: aceton (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O), octan etylu (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), izopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) oraz etanol

During the tests, it was observed that EPDM rubber shows a faster vulcanisation time than natural rubber. In addition, it has a lower density and hardness, which shows greater flexibility. Opposite to natural rubber it has a higher water absorption. Decrease of the catalyst amount, or adding such substances as the soot, changes the parameters of polyurethane rubbers. Polyurethane rubbers 2 and 3 indicate optimal properties for using them in the motor case. Absorption tests indicated low contents of water in the substance. After drying and cooling, the repeated test of absorption gave a comparable result to the first trial. The results were different for polyurethane rubber 1, what can be due to a possible change of the sample structure on drying.

For each group of ablative materials, exposure to the chemical reagents that were used in the manufacture of the solid fuel engine was tested. During the test following reagents were used from POL-AURA company, with level – pure for analyses: acetone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O), ethyl acetate (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) and ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). It was

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Zauważono, że gumy pełniące funkcję izolatora wykazały odporność na wszystkie stosowane odczynniki po 24 h od zanurzenia. Gumy poliuretanowe 1-3 użyte jako „liner” narażone są na działanie acetonu i octanu etylu. Po upływie doby od zanurzenia w rozpuszczalnikach zaobserwowano kruchość materiału, czego skutkiem było rozerwanie materiału po przyłożeniu niewielkiej siły.

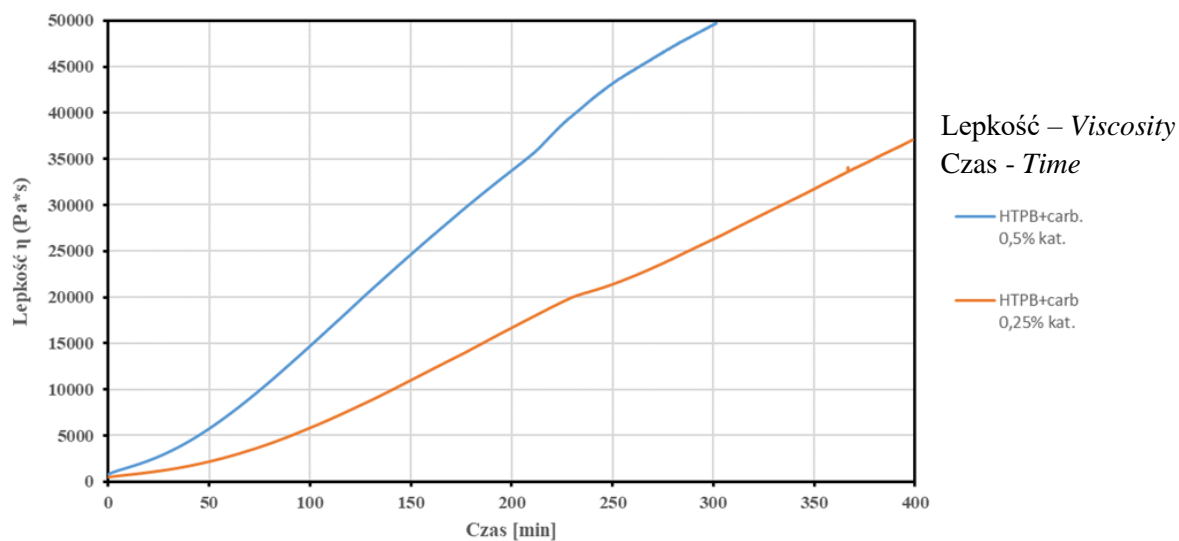
#### 4.2. Badanie lepkości

Zbadano lepkość dla mieszanin HTPB z dodatkiem sadzy (rys.5). Badanie przeprowadzono za pomocą reometru oscylacyjnego TA Discovery HR-2 w temperaturze 23°C i szybkości 500 mm/min. Do tego celu użyto próbkę gumy poliuretanowej o masie 10 g i mieszano ją w czasie 5 min. Badania przeprowadzono dla różnych zawartości katalizatora i określono, jak zmienia się w czasie. Mniejsza zawartość stosowanego dilaurynianu dibutyli (DBTL) wykazała mniejszy opór wewnętrzny między cząstkami masy. Wynikiem tego jest dobra lejność mieszaniny występująca w dłuższym przedziale czasowym.

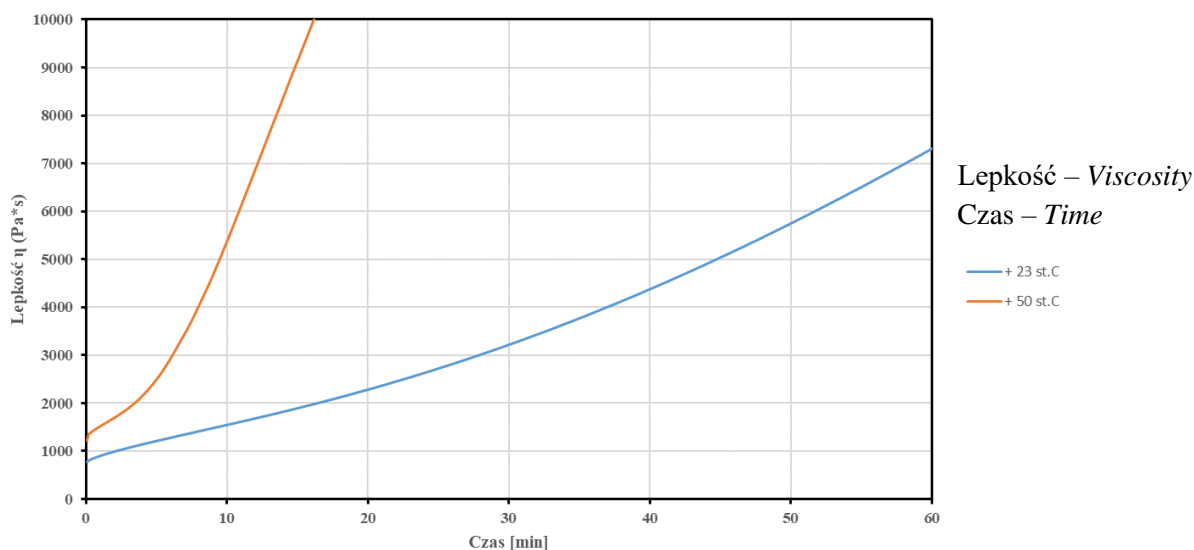
observed that the rubbers used as insulators indicated the resistance to all applied reagents after 24 h of submersion. The polyurethane rubbers nr 1-3 used as liners are vulnerable to action of acetone and ethyl acetate. After 24 hours of immersion in the solvents the material become fragile and in effect the material broke out when a little force was applied.

#### 4.2. Testing the Viscosity

Viscosity was tested for HTPB compositions with addition of soot (Fig.5). Testing was carried out by the TA Discovery HR-2 oscillating rheometer at temperature 23 °C and velocity 500 mm/min. For this purpose, it used samples of polyurethane rubber of 10 g and it was stirred for 5 min. Tests were carried out for different amount of catalyst and observe the changes in time. The lower contents of used dibutyl dilaurate (DBTL) showed a lower inner resistance between the particles of substance. It results in a good fluidity of the composition within a longer period of time.



Rys. 5. Wykres zależności lepkości od czasu dla gumy poliuretanowej  
Fig. 5. Diagram of viscosity dependence on time for polyurethane rubber



Rys. 6. Wykres zależności lepkości od czasu dla gumy poliuretanowej 2  
Fig. 6. Diagram of viscosity dependence on time for polyurethane rubber 2

Temperatura sieciowania ma znaczący wpływ na lepkość (rys. 6). Badanie wykazało wysoki wzrost lepkości w bardzo krótkim czasie w temperaturze  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  dla gumy poliuretanowej 2. Także, można zauważyć różnicę w lepkości dla gumy poliuretanowej 2 w porównaniu do gumy poliuretanowej 3 przedstawioną na rys. 5, gdzie już w początkowej fazie obie próbki charakteryzują się znaczną różnicą tego parametru.

#### 4.3. Zmiana ilości katalizatora w gumie poliuretanowej i wpływ na właściwości materiału

Katalizator wpływa na szybkość sieciowania, przez co jest możliwe wydłużenie czasu nałożenia masy do wnętrza silnika raketowego. Zmiana w czasie sieciowania może spowodować zmianę, np. wielkości cząstek, czego skutkiem będzie obniżenie parametrów mechanicznych gumy. W celu zapobiegania pogorszenia stanu materiału izolacyjnego należy dobrać odpowiedni stosunek NCO:OH, tak aby pomimo zmniejszenia ilości katalizatora wykazywał zbliżone parametry do mieszaniny o identycz-

Temperature of crosslinking has a significant impact into the viscosity (Fig. 6). A testing showed the rapid increase of viscosity within a short time at temperature  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  for polyurethane rubber 2. A difference of viscosity can be also showed between polyurethane rubbers 2 and 3 in Fig. 5 where at the initial level, both samples indicate significantly different values of this parameter.

#### 4.3. Changing the Amount of Catalyst in Polyurethane Rubber and the Effect on Material Properties

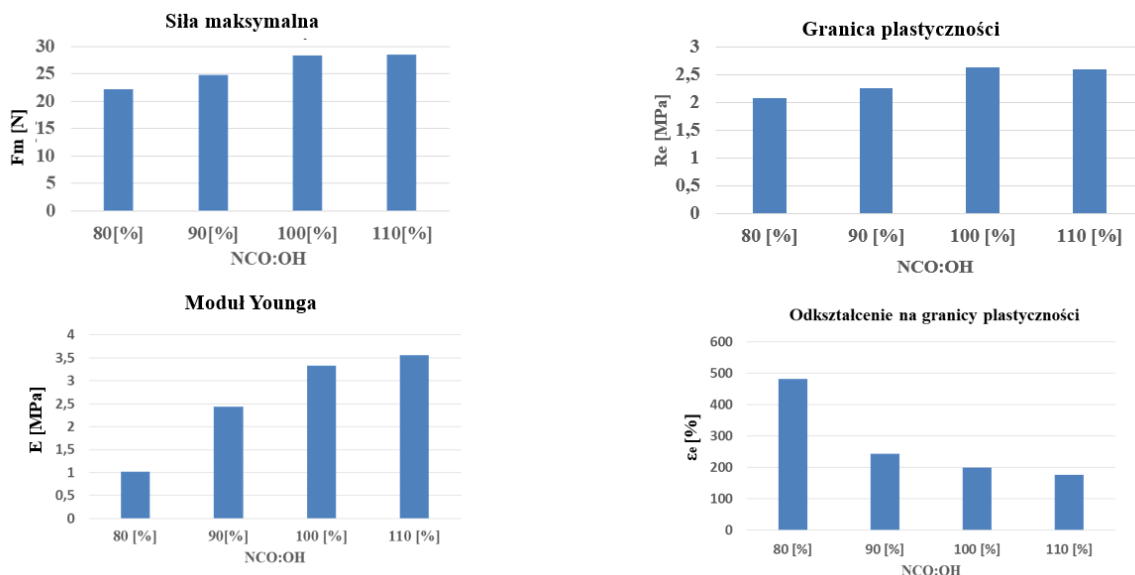
Catalyst affects the rate of crosslinking and due to it the time for putting on the substance inside the rocket motor can be extended. The change during the crosslinking can produce for instance the changes in particle size resulting in deterioration of rubber mechanical parameters. In order to prevent deterioration of the insulating material, an appropriate NCO:OH ratio must be selected so that, despite the reduction in the contents of catalyst it still can represent similar parameters to the mixture of identi-

nym składzie, lecz ilością katalizatora równą 0,5%. Dla czterech parametrów mechanicznych porównano stosunek grup NCO:OH w celu wybrania najodpowiedniejszej mieszanki (rys.7).

W trakcie badań, uzyskano optymalne parametry dla stosunku NCO:OH w ilości 90%. Porównano oba składy HTPB w zależności od ilości zastosowanego katalizatora (rys.8). Dobrane parametry gumy poliuretanowej 3 z dodatkiem 0,25% katalizatora (dilaurynianu dibutlocyny - DBTL) wykazują zbliżone wartości mechaniczne we wszystkich badanych obszarach do gumy poliuretanowej 2 z dodatkiem 0,5% katalizatora DBTL. Mieszanka w tym stosunku może być zamiennikiem gumy poliuretanowej z dodatkiem 0,5% katalizatora. Niewielka różnica względem parametrów mechanicznych w stosunku do zawartości zastosowanego katalizatora, może świadczyć o szybkości zestalenia się polimeru oraz otrzymania różnych rozmiarów utworzonych cząsteczek w czasie.

cal composition, but with amount of catalyst equal to 0.5%. The relation between groups NCO:OH was compared for four mechanical parameters to select the best composition (Fig.7).

The tests show that optimal parameters can be obtained for relation NCO:OH equal to 90%. Two compositions of HTPB were compared depending on the amount of applied catalyst (Fig. 8). Selected parameters of polyurethane rubber 3 with addition of 0.25% of catalyst (dibutyltin dilaurate - DBTL) show similar mechanical values in all tested ranges as for polyurethane rubber 2 with addition of 0.5% DBTL catalyst. The mixture with such proportion may be a replacement of polyurethane rubber with addition of 0.5% catalyst. Small difference of mechanical parameters in reference to the contents of used catalyst may be a result of a rapid solidification of the polymer and obtaining different sizes of the particles produced over time.



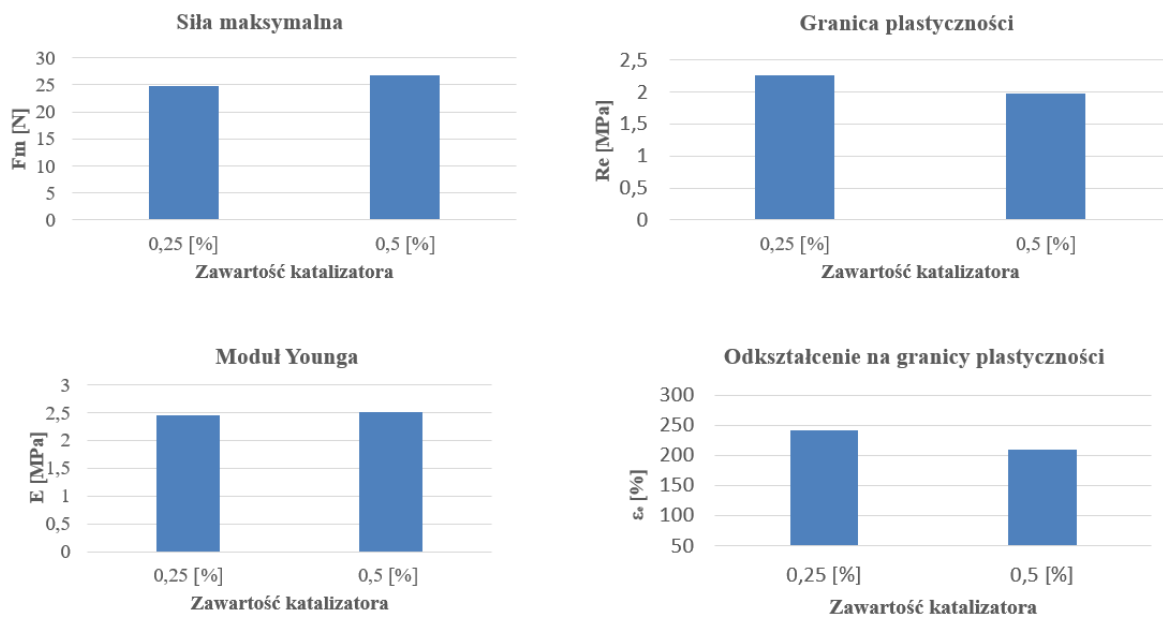
**Rys. 7. Zmiana parametrów mechanicznych w zależności od stosunku grup NCO:OH**

*Fig. 7. Variation of mechanical parameters depending on the ratio of NCO:OH groups*

Siła maksymalna – Maximal force

Granica plastyczności – Yield point

Odkształcenie na granicy plastyczności – Strain at yield point



Rys. 8. Porównanie parametrów mechanicznych dla zmiennych ilości katalizatora w gumie poliuretanowej

Fig. 8. Comparison of mechanical parameters for changing amount of catalyst in polyurethane rubber

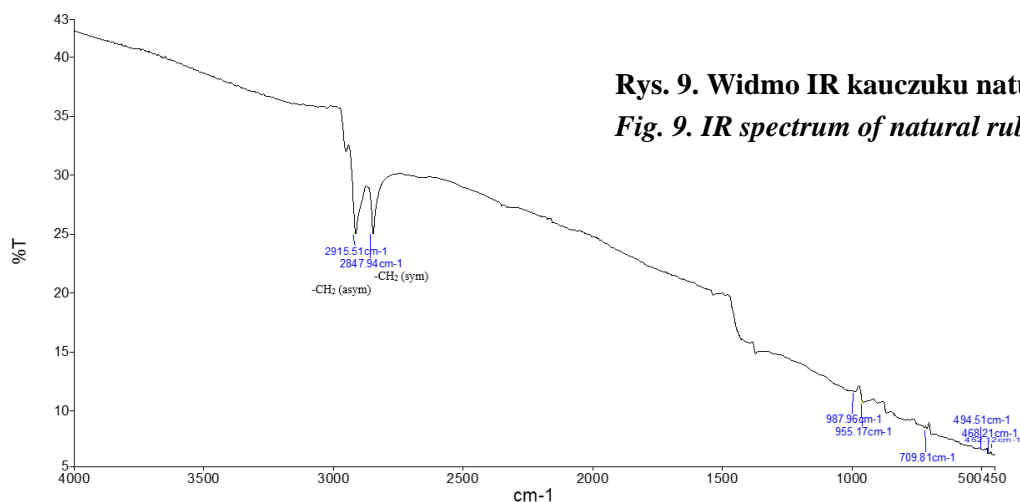
Siła maksymalna – Maximal force

Granica plastyczności – Yield point

Odkształcenie na granicy plastyczności – Strain at yield point

#### 4.4. Badanie materiałów izolacyjnych spektroskopią w podczerwieni

#### 4.4. Testing Insulation Materials by Infrared Spectroscopy



Rys. 9. Widmo IR kauczuku naturalnego

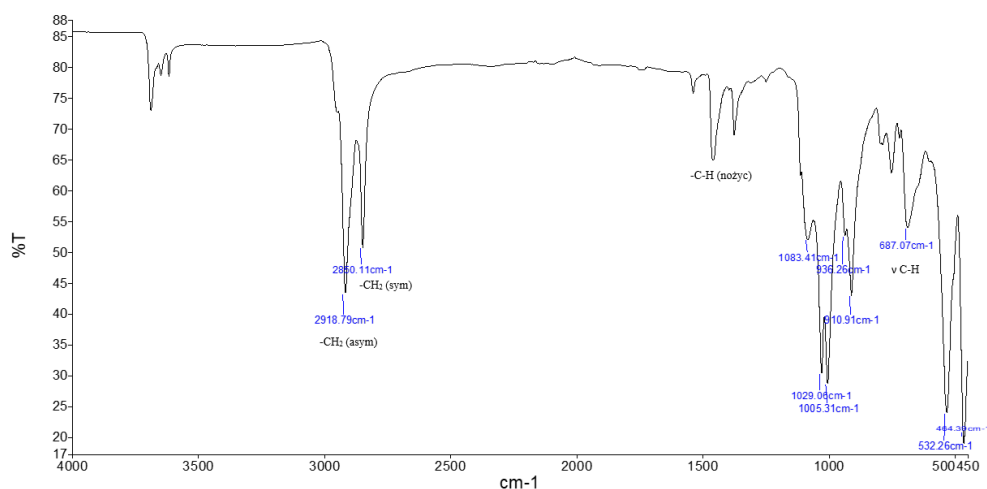
Fig. 9. IR spectrum of natural rubber

Każdy materiał izolacyjny może zawierać potencjalne zanieczyszczenia lub dodatki, które mogą wchodzić w reakcje z paliwem raketowym. Aby zapobiec niebezpieczeństwu, dla badanych materiałów przeprowadzono bada-

Each insulation material can contain potential contaminations or additives which could react with the rocket fuel. In order to avoid such danger the materials were tested by infrared spectroscopy to check their

nia spektroskopii w podczerwieni w celu zbadania ich grup funkcyjnych, bądź ewentualnego użycia potencjalnych dodatków.

functional groups, or possible use of potential additives.



**Rys. 10. Widmo IR dla terpolimeru etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM)**

*Fig. 10. IR spectrum for ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)*

Badanie zostało wykonane na spektrometrze PerkinElmer Spectrum Two FT-IR z przystawką UATR Two. Wykazano, że w gotowych wyrobach widmo jest w znacznym stopniu trudne w odczytaniu (rys. 9). Dla kauczuku naturalnego zaobserwowano drgania asymetryczne i symetryczne dla alifatycznych wiązań C-H. Widmo nie jest możliwe w pełni do odczytania, ponieważ ilość dodatków lub zanieczyszczeń prawdopodobnie spowodowała problemy w absorbowaniu promieniowania IR. Interpretując widmo wyemitowane przez gumę EPDM (rys. 10), dla której wyraźnie widać transmitancję, oprócz grup funkcyjnych należących do badanego związku, część widocznych pasm drgań może pochodzić od dodatków, które zostały wprowadzone do materiału w celu polepszenia jego właściwości, np. mechanicznych.

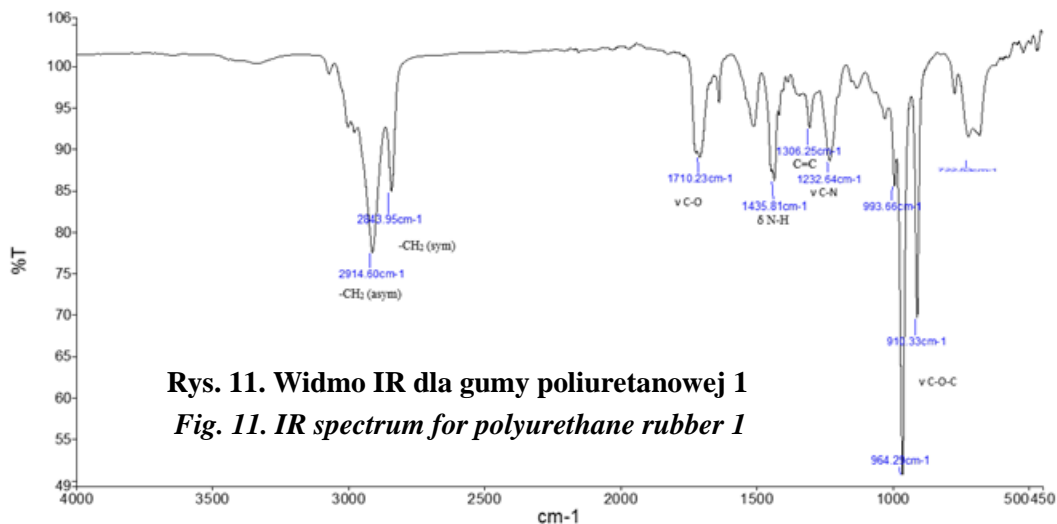
Badanie przeprowadzono także dla próbek „linera” różniącego się dodatkami oraz różną zawartością katalizatora w materiale. Dodatek sadzy w obu przypadkach mieszanin wykazuje duży problem związany z transmitancją pasm absorpcyjnych (rys. 11-12). Jak

Tests were performed on PerkinElmer Spectrum Two FT-IR spectrometer with UATR Two adapter. It was proved that it is significantly difficult to read out the spectrum in ready products (Fig. 9). Symmetric and asymmetric oscillations were observed for aliphatic bondages C-H in the natural rubber. It is likely not possible to read out the spectrum completely because the amount of additives and contaminations caused the problems with absorption of infrared radiation. Interpretation of the spectrum emitted by EPDM rubber (Fig. 10), with clearly visible transmittance, shows that apart of functional groups which are a part of tested composition, some visible bands of oscillations may originate from additives which were introduced to the material to improve its properties, e.g. mechanical ones.

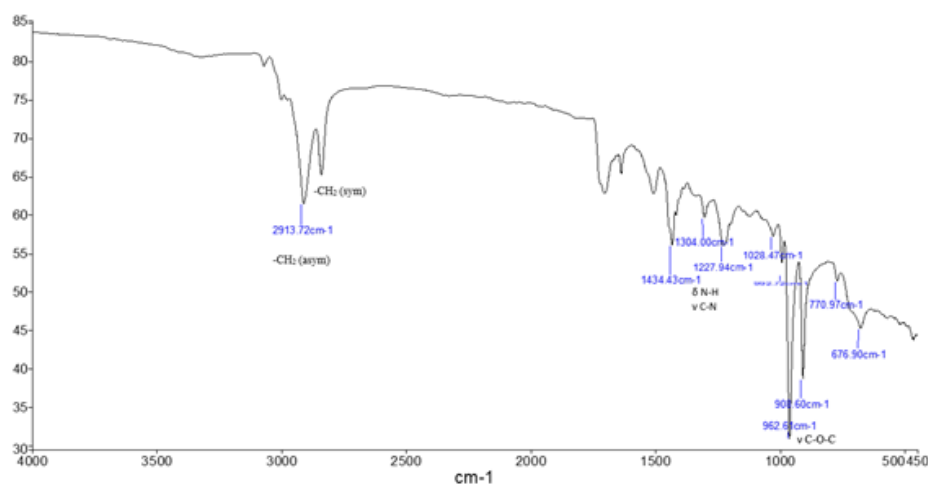
The test was also carried out for the samples of liner with different additives and different percentage of catalyst in material. Addition of the soot shows in both cases a big problem connected with the transmittance of absorbing bands (Fig. 11-12). It can be

można zauważyć, widmo w dużym stopniu wykazuje charakterystyczne wartości drgań wiązań wchodzących w skład gumy poliuretanowej, co świadczy o poprawnie otrzymanej strukturze materiału (rys.13). Porównując widma gum poliuretanowych 1-3 po sieciowaniu, wykazano interferencje w widmie spowodowane przez obecne dodatki w ich składzie, dlatego w takich przypadkach należy poszerzyć badania używając innych metod spektroskopowych w celu zbadania czystości, bądź potwierdzenia otrzymania poprawnej masy gumowej.

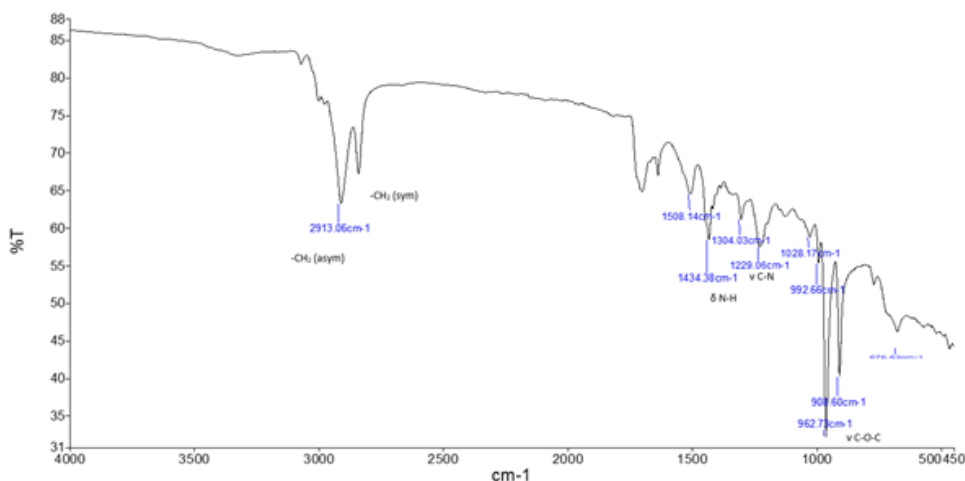
showed that the spectrum represents characteristic values of oscillations of bonds belonging to polyurethane rubber what indicates that the structure of material was properly formed (Fig.13). Comparison of spectra of polyurethane rubbers 1-3 after the crosslinking shows the interferences in the spectrum caused by the additives present in their contents, and for such cases the tests have to be extended by using other spectroscopic methods to examine the purity, or to confirm the obtainment of proper rubber substance.



**Rys. 11. Widmo IR dla gumy poliuretanowej 1**  
**Fig. 11. IR spectrum for polyurethane rubber 1**



**Rys. 12. Widmo IR dla gumy poliuretanowej 2**  
**Fig. 12. IR spectrum for polyurethane rubber 2**



**Rys. 13. Widmo IR dla gumy poliuretanowej 3**

**Fig. 13. IR spectrum for polyurethane rubber 3**

#### 4.5. Badanie ciepła właściwego i temperatury rozkładu metodą DSC/TG

Badanie wykonano aparatem SDT650 TA Instruments w atmosferze azotu o przepływie 100 ml/min. Do tego celu użyto naczynek korundowych otwartych, gdzie masa każdej próbki wynosiła ok. 3 mg. Zostały przeprowadzone dwa pomiary dla każdej z próbek. Wykazano, że dla gumy naturalnej i EPDM, przemiana nastąpiła w granicach temperaturowych 360-410 °C. W przeciwieństwie do wykonanej gumy poliuretanowej 1-3, pełniącej funkcję „linera”, produkty gotowe, tj. kauczuk naturalny i EPDM charakteryzują się niską wartością ciepła właściwego. Różnica ta może świadczyć o niewielkich przemianach fazowych gum względem wzrostu temperatury (tab.3). Porównując temperaturę rozkładu dla 3 gum poliuretanowych, wykazano, że dodatek sadzy w gumie poliuretanowej 2 i 3 nie spowodował wzrostu temperatury rozkładu. Jednak zmniejszenie procentowej zawartości katalizatora o połowę, spowodował zanik piku dla drugiej przemiany w zakresie temperaturowym 450-500 °C. Badanie DSC dla gumy poliuretanowej 3 przeprowadzono ponownie, czym potwier-

#### 4.5. Specific Heat and Decomposition Temperature Testing by DSC/TG

Testing was performed by SDT650 TA Instruments apparatus in nitrogen atmosphere at flow rate 100 ml/min. For this purpose open corundum pots were used and the mass of each sample was about 3 mg. For each sample were made two measurements. It showed that the natural rubber and EPDM transition was in temperature range 360-410 °C. Contrary to the prepared polyurethane rubber 1-3 used as the liner, the readymade products, i.e. natural rubber and EPDM are characterised by a low value of the specific heat. The difference may indicate the insignificant phase transitions of rubbers in function of increased temperature (table 3). Comparing the decomposition temperatures for 3 polyurethane rubbers proves that addition of soot in polyurethane rubbers 2 and 3 has not caused any increase of decomposition temperature. But the reduction of percentage contents of the catalyst by half results in the lack of the peak for the second transition for temperature range 450-500 °C. The polyurethane rubber 3 was tested



dzono obecność tylko jednej przemiany dla tego materiału.

again by DSC to confirm the presence of only one transition for this material.

Tabela 3. Zestawienie wyników temperatury rozkładu i ciepła właściwego

Table 3. Specification of the specific heat and decomposition temperature

Materiał badawczy <i>Tested material</i>	Ciepło właściwe[J/g] <i>Specific heat</i>	T <sub>g</sub> [°C]
Guma poliuretanowa 1 <i>Poliurethane rubber 1</i>	I przem. ( <i>transition</i> ) (368 °C): 824,34	451,83
	II przem. ( <i>transition</i> ) (452 °C): 53,95	
Guma poliuretanowa 2 <i>Poliurethane rubber 2</i>	I przem. ( <i>transition</i> ) (365 °C): 686,38	451,88
	II przem. ( <i>transition</i> ) (480 °C): 68,65	
Guma poliuretanowa 3 <i>Poliurethane rubber 3</i>	I przem. ( <i>transition</i> ) (370 °C): 1024,31	451,86
Kauczuk naturalny <i>Natural rubber</i>	I przem. ( <i>transition</i> ) (364 °C): 32,87	371,92
EPDM	I przem. ( <i>transition</i> ) (410,22 °C): 98,57	459,75

## 5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że najkorzystniejszym połączeniem warstwy izolacyjnej jest guma poliuretanowa 2, pełniąca funkcję „linera” oraz guma EPDM, jako izolator. Stanowią one odpowiednią kombinację dla silników raketowych na paliwo stałe, która chroni korpus silnika przed oddziaływaniem gorących spalin. W trakcie analiz fizyko-chemicznych oraz mechanicznych wykazano, że dodatek sadzy w mieszaninie pełniącej funkcję „linera” poprawia jego właściwości, które mieszczą się w kryteriach właściwości dobrego materiału izolacyjnego. Dodatki, zmiana czynników zewnętrznych oraz zawartości katalizatora dibutyloвого wpływają na lejność „linera”, dlatego odpowiednia optymalizacja warunków poprawi lejność mieszaniny. HTPB z dodatkiem 0,25% katalizatora dibutyloвого (guma poliuretanowa 3) w temperaturze pokojowej (ok. 23 °C) wykazuje najlepsze parametry względem lejności mieszaniny. Określenie parametrów umożliwi-

## 5. Conclusions

The results of performed tests showed that the best combination for the insulating layer can be obtained with the polyurethane rubber 2 as liner, and EPDM rubber used as insulator. They create a suitable combination for solid rocket fuel motors protecting the motor case against exposure of hot exhaust gases. Physico-chemical and mechanical analyses proved that addition of the soot to the composition used as the liner improves its properties which fall into performance of good insulating material. The additives, and the change of outer parameters and the contents of dibutyltin catalyst affect the liner fluidity, and for that reason the optimisation of these conditions can improve the fluidity of the composition. HTPB with addition of 0.25% of dibutyltin catalyst (polyurethane rubber 3) shows the best parameters of composition fluidity at the room temperature (about 23°C). Identification of parameters extend-

ło wydłużenie czasu zestalenia pokrycia równomiernego wnętrza korpusu silnika rakietowego w celu ochrony przed działaniem wysokich temperatur. Przeprowadzenie powyższych badań materiałów polimerowych umożliwia wstępny wybór materiału, który będzie zapobiegał wymianie ciepła zawartego w spalinach w korpusie silnika.

ed the time of solidification needed for equal covering of the inner part of the motor case protecting against the exposure of high temperatures. The tests carried out for polymer materials can facilitate an initial selection of material which could prevent the exchange of heat contained in exhaust gases from the motor case.

### **Bibliografia / Bibliography**

- [1] Awad M.E. i Nesser M. (2020). Effect of Insulation Layer Composite and Water Adsorption on Bonding Performance in Heat Barriers. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, 3 (3): 370-377. DOI: 10.33945/SAMI/AJCA.2020.3.15
- [2] Ciepliński A., Woźniak R. (1994). Encyklopedia współczesnej broni palnej (od połowy XIX wieku). Wydawnictwo „WIS”, (s. 213), ISBN 83-86028-01-7.
- [3] Chen L., Gui-e L., Jinyong J., Qiang G., Shaoguang W., i Bin W. (2015). Review on the Test Method of Adhesive Failure in Solid Rocket Motor. *Joint International Mechanical, Electronic and Information Technology Conference (JIMET 2015)*. <https://www.atlantispress.com/proceedings/jimet-15/25843842> DOI: 10.2991/jimet-15.2015.126
- [4] Das S., Pandey P., Mohanty S. i Nayak S.K. (2015). Influence of NCO/OH and transesterified castor oil on the structure and properties of polyurethane: Synthesis and characterization. *Materials Express* 5 (5): 377-389. DOI: 10.1166/mex.2015.1254
- [5] El-Dakhakhny A. M., Ahmed A.F., El-Marsafy S. i Abadeer E. (2017). Effect of Adding Fibers and Nano Particles on the Thermal and Ablative Properties of EPDM Rubber Thermal Insulators for Solid Rocket Motor Application. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 6 (2): 405-412 DOI: 10.17577/
- [6] Florczak B. (red.) (2016) Stałe heterogeniczne paliwa rakietowe na bazie kauczuku HTPB. Warszawa: Wydawnictwo Instytutu Przemysłu Organicznego.
- [7] Ghase K.S., El-Narsafy S.M., Abadeer E.F. i Samir A.M. (2012). Thermal and Mechanical Characteristics of EPDM Composites. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6 (5): 23-30. ISSN 1991-8178
- [8] Guo J., Chai T., Liu Y., Cui J., Ma H., Jing S., Zhong L., Qin S., Wang G. i Ren X. (2018). Kinetic Research on the Curing Reaction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane Binder System via FT-IR Measurements. *Coatings*, 8(5), 175
- [9] Harvey A.R., Ellertson J.W., (2002) US6691505B2 – Fiber-reinforced rocket motor insulation. No. 60/260,704 filed Jan. 10,2001, the USA.
- [10] Li H. Wei J., Zhang Y, Hu Y., Jiang W. i Zhang T. (2023) GO/HTPB composite liner for anti-migration of small molecules. *Defence Technology*, 22 (2023): 156-165 DOI: 10.1016/j.dt.2021.11.006
- [11] Mosa M., Mokhtar Kotb M., Fouda H. i Gobara M. (2022). Study of Elastomeric Heat Shielding Materials for Solid Rocket Motor Insulation. *Journal of Physics: Conference Series* 2305 (1), 012037. DOI: 10.1088/1742-6596/2305/1/012037
- [12] Navale S.B., Sriraman S., Wani V.S., Manohar M.V. i Kakade S.D. (2004). Effect of Additives on Liner Properties of Case-bonded Composite Propellants. *Defence Science Journal*, 54 (3): 353-359.

- [13] Park S., Choi S. i Park J. (2021). A Study on Liner-Reaction Speed based on the Aging of a Curing System. DOI:10.21203/rs.3.rs-144790/v1
- [14] Quagliano Amado J.C., German Ross P., Beck Sanches N., Aguiar Pinto J. R. i Narciso Dutra J.C. (2020). Evaluation of Elastomeric Heat Shielding Materials as Insulators for Solid Propellant Rocket Motors: A short review. *Open Chemistry* 19(2020): 1452-1467. DOI:10.1515/chem-2020-0182
- [15] Vieira F.R., Gama N., Magina S., Barros-Timmons. A., Evtuguin D.V. i Pinto P.C.O.R. (2022). Polyurethane Adhesives Based on Oxyalkylated Kraft Lignin. *Polymers*, 14(23), 5305. DOI: 10.3390/polym14235305
- [16] Sapozhnikov I; Chernov V (2020) Rheological Properties of Composite Polymer Liner Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. *J Aerosp Technol Manag*, 12: e2220. <https://doi.org/10.5028/jatm.v12.1119>
- [17] Singh H. i Shekhar H. (2020). Solid Rocket Propellants. *Science and Technology Challenges* (s.60-68), Royal Society of Chemistry
- [18] Sutton G.P. i Biblarz O. (2000). *Rocket Propulsion Elements*. John Wiley & Sons, Inc.
- [19] Tauzia J.-M. (1993). Chapter 13: Thermal Insulations, Liners and Inhibitors. Davenas A. (red.). *Solid Rocket Propulsion Technology*. (s.553-582) Pergamon Press
- [20] Varghese T.L., Krishnamurthy V.N. (2017). *The Chemistry and Technology of Solid Rocket Propellants (A Treatise on Solid Propellants)*. Allied Publishers PVT. LTD.
- [21] Vieira F.R., Gama N., Magina S., Barros-Timmons A., Evtugin D.V. i Pinto P.C.O.R. (2022). Polyurethane Adhesives Based on Oxyalkylated Kraft Lignin. *Polymers*, 14(23):5305. DOI: 10.3390/polym14235305
- [22] Yang H.Q., West J. i Harris R.E. (2017). Coupled Fluid-Structure Interaction Analysis of Solid Solid Rocket Motor with Flexible Inhibitors. *Journal of Spacecraft and Rockets* 55(2):1-12. DOI: 10.2514/1.A33947

*Badanie sfinansowano z projektu „Opracowanie trójstopniowego suborbitalnego systemu raketowego do wynoszenia ładunków badawczych” realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój nr POIR.01.01.01-00-0834/19-00 z dn. 16.04.2020 r.*

*Tests were financed under the project „Development of a Tri-stage Suborbital Rocket System Delivering Testing Loads” conducted in the frame of the Operational Program for Intelligent Progress nr POIR.01.01.01-00-0834/19-00 from 16 April, 2020.*

