

*Materiały Wysokoenergetyczne / High-Energetic Materials, 2015, 7, 110 – 116*  
*ISSN 2083-0165*

## Otrzymywanie HTPB metodą półperiodyczną *Synthesis of HTPB by the semi-batch method*

Michał Chmielarek<sup>\*</sup>, Wincenty Skupiński, Zdzisław Wieczorek

*Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, PL*

*\*E-mail: [michal.chmielarek@ichp.pl](mailto:michal.chmielarek@ichp.pl)*

**Streszczenie:** Polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi (HTPB) ma szerokie zastosowanie w przemyśle światowym. Wykorzystywany jest zarówno w przemyśle cywilnym jak i wojskowym. HTPB w przemyśle zbrojeniowym wykorzystywany jest głównie jako lepiszcze heterogenicznych paliw raketowych ale wykorzystuje się go również jako składnik plastycznych materiałów wybuchowych i flegmatyzator do wrażliwych na tarcie i uderzenie materiałów wybuchowych. Szerokie zastosowanie HTPB wynika z dobrych właściwości mechanicznych wytworzonych z niego poliuretanów. Szczególnie w niskich temperaturach dochodzących do  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Przedstawiono inną metodę syntezy HTPB niż powszechnie stosowane w przemyśle metody periodyczna i ciągła. Określony zostanie wpływ parametrów takich jak temperatura reakcji, ciśnienie 1,3-butadienu oraz stężenie nadtlenku wodoru na właściwości otrzymywanego polimeru. Wyznaczono parametry syntezy prowadzące do otrzymania nowego gatunku HTPB spełniającego wymagania stawiane lepiszczom stosowanym w stałych paliwach raketowych.

**Abstract:** Hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) is widely used in the global industry. It is used both in civil industry and military. HTPB in the armaments industry is mainly used as a binder for composite rocket propellants but also used it as an ingredient in plastic bonded explosives and as an phlegmatizer in sensitive to friction and impact explosives. Extensive use of HTPB is a result of the good mechanical properties of polyurethanes made from it. Especially at low temperatures of up to  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Method of HTPB synthesis another than widely used in industry methods, periodic and continuous, has been presented. Influence of parameters such as reaction temperature, pressure of 1,3-butadiene and hydrogen peroxide concentration on the properties of the resulting polymer has been presented. Synthesis conditions conducive to obtaining new HTPB species, which meet the requirements for binders used in solid rocket propellants, has been specified.

**Słowa kluczowe:** *synteza  $\alpha,\omega$ -dihydroksypolibutadienu, HTPB, polimeryzacja 1,3-butadienu, metoda półperiodyczna*

**Keywords:** *synthesis of hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB, polymerization of 1,3-butadiene, semi-batch method*

### 1. Wstęp

Polibutadien zakończony grupami hydroksylowym (HTPB) dzięki swoim właściwościom znajduje szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle zbrojeniowym jak i cywilnym. W przemyśle cywilnym wykorzystywany jest w produkcji różnego rodzaju klejów, powłok lakierniczych, piłek golfowych, piłek tenisowych i innych [1]. HTPB w przemyśle zbrojeniowym stosowany jest jako składnik heterogenicznych paliw raketowych [2], składnik plastycznych materiałów wybuchowych oraz jako flegmatyzator materiałów wybuchowych. W przypadku zastosowania jako składnik plastycznych materiałów wybuchowych jego zaletą jest tworzenie mas dających się formować ręcznie oraz dobra adhezja do różnego rodzaju podłoży. Właściwości te są szczególnie przydatne i doceniane w niskim zakresie temperatur. Główną zaletą HTPB jest jego niska temperatura zeszklenia (około  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mająca wpływ na doskonale właściwości mechaniczne w niskich

temperaturach wytworzonych z niego poliuretanów. Głównym zastosowaniem HTPB jest jego użycie do wytwarzania poliuretanów (PU) w reakcji z diizocyjanianami. Przebieg tej reakcji jak i właściwości otrzymanego produktu zależą w dużym stopniu od właściwości fizykochemicznych HTPB, które z kolei, zależą od sposobu i warunków jego syntez [3]. Oprócz wymienionych podstawowych możliwości zastosowania HTPB istnieje możliwość jego chemicznej modyfikacji co poszerza możliwości aplikacyjne. Podwójne wiązanie C=C łańcucha polibutadienowego jest chemicznie aktywne i ulega typowym reakcjom takim jak uwodornienie czy epoksydacji. Uwodorniona pochodna HTPB znajduje zastosowanie jako składnik chemo i termoodpornych poliuretanów. Produkt reakcji epoksydacji prowadzi do dalszych modyfikacji. W reakcji zepoksydowanej formy (EHTPB) z  $N_2O_5$ , otrzymuje się HTPB z grupami nitroestrowymi (NHTPB) [4]. Nitrowa pochodna NHTPB znajduje zastosowanie jako energetyczny zamiennik HTPB w składzie heterogenicznych paliw raketowych [5].

Drugim elementem struktury HTPB poddawanym modyfikacjom są grupy hydroksylowe. Wykazują one reaktywność typową dla tych grup, wykorzystywaną przede wszystkim w reakcjach z diizocyjanianami, w celu otrzymania poliuretanów, ale także poliestrów w reakcji z kwasami, chlorkami kwasowymi lub bezwodnikami. Otrzymane w wyżej wymienionych reakcjach polimery znajdują zastosowanie jako [6, 7]:

- modyfikatory polimerów termoplastycznych takich jak poliamidy, PET, PBT i innych,
- modyfikatory żywic epoksydowych,
- dodatki adhezyjne,
- powłoki kryjące w laminowanych układach elektronicznych,
- składniki uszczelnień i składnik kitów (ze względu na odporność chemiczną).

W przemyśle militarnym, polimery otrzymane z HTPB stosowane są m. in. jako składniki heterogenicznych stałych paliw raketowych, w tym stosowanych w raketach kosmicznych oraz w gazogeneratorach.

Obecnie na rynku oferowanych jest kilka odmian HTPB otrzymywanych w reakcji polimeryzacji rodnikowej z wykorzystaniem nadtlenu wodoru jako inicjatora reakcji metodą periodyczną lub ciągłą. W reakcjach inicjacji rodniki hydroksylowe powstałe z termicznej dysocjacji nadtlenu wodoru reagując z 1,3-butadienem wytwarzają hydroksylobutadienylowe rodniki, na których w etapie propagacji następuje wzrost łańcucha poprzez przyłączanie kolejnych cząsteczek 1,3-butadienu. Powstałe makrorodniki w etapie terminacji łącząc się rodnikami hydroksylowymi (krótsze łańcuchy) lub hydroksylobutadienowymi (dłuższe łańcuchy) tworzą cząsteczki HTPB [7]. Produkty handlowe oferowane obecnie na rynku stosowane są głównie jako surowiec do otrzymywania układów opartych na poliuretanach. Równocześnie prowadzone są dalsze badania nad modyfikacjami HTPB i rozszerzeniem możliwości aplikacyjnych. Właściwości fizykochemiczne handlowych HTPB przedstawiono w tabeli 1.

**Tab. 1.** Porównanie właściwości komercyjnych HTPB [6, 8, 9]

Parametr	Wymiar	R-45HTLO	R-45M	R-20LM
Lepkość w 23 °C	mPa·s	8000	7000	-
Liczba hydroksylowa	meq/g	0,84	0,72	1,8
Liczbowa średnia masa molowa, $M_n$	g/mol	2800	2800	1200
Polidyspersja, D	-	2,5	2,2	2,0
Temperatura zeszklenia, $T_g$ (DSC)	°C	-75	-76	-70

Polimery handlowe różnią się przede wszystkim między sobą ilością grup OH oraz lepkością. Gatunki R-45HTLO i R-45M posiadają tę samą średnią masę molową (2800 g/mol), natomiast liczba molowa gatunku R-20LM jest mniejsza i wynosi 1200. Wszystkie gatunki posiadają tę samą ilość grup OH w cząsteczce, a ich różna ilość w masie jest wynikiem różnic w długości łańcuchów. Gatunek R-45HTLO ma więcej grup OH/g niż R-45M, różnica ta wynika z większej ilości grup OH w łańcuchu lub większej ilości niskocząsteczkowych polioli. HTPB w idealnej postaci, zbudowany jest z łańcucha polibutadienowego posiadającego grupy hydroksylowe w pozycjach  $\alpha$  i  $\omega$ . Łańcuch polibutadienowy składa się z merów 1,4-cis; 1,4-trans i 1,2-vinyl. Bloki merów 1,4-cis zapewniają otrzymywanym z HTPB poliuretanom elastyczność i wytrzymałość na rozciąganie oraz niską temperaturę zeszklenia  $T_g = -45$  °C, bloki 1,4-trans zapewniają odporność na bodźce mechaniczne, zaś

bloki 1,2-vinyl zapewniają relatywnie wysoką adhezyjność tworzywa. Zawartość izomeru 1,2-vinyl wpływa na lepkość samego HTPB [8].

W pracy opisano sposób prowadzenia syntezy HTPB metodą półperiodyczną, z wykorzystaniem nadtlenu wodoru jako inicjatora reakcji, inny niż powszechnie stosowane w przemyśle metody periodyczna i ciągła. Sposób ciągły i periodyczny syntezy HTPB przedstawiliśmy w innej naszej pracy [10]. Znane są metody otrzymywania HTPB poprzez polimeryzację butadienu różnymi drogami: inicjowanie związkami dilitoorganicznymi, inicjowanie rodnikami hydroksylowymi otrzymywanymi w termicznej dysocjacji nadtlenu wodoru, inicjowanie rodnikami zawierającym grupy hydrolizowane do grup hydroksylowych [8, 11]. W zależności od sposobu otrzymywania  $\alpha,\omega$ -dihydroksypolibutadienu, czyli od rodzaju inicjatora, stosunku inicjator/monomer, rozpuszczalnika, temperatury, ciśnienia i czasu reakcji, otrzymuje się polimery o różnej masie cząsteczkowej i różnej polidispersji, różnych ilościach grup hydroksylowych w cząsteczce oraz ilościach bloków 1,4-cis, 1,4-trans i 1,2-vinyl [2, 3].

## 2. Surowce

Wszystkie surowce używane w procesie bez ograniczeń dostępne są na polskim rynku. W ramach eksperymentów stosowano następujące surowce: 1,3-butadien tech. (dostawca: PKN Orlen), 2-propanol cz. (dostawca: Chempur) i  $H_2O_2$  60% cz. (dostawca: Chempur).

Największym krajowym producentem 1,3-butadienu jest PKN Orlen S.A. w Płocku, natomiast nadtlenek wodoru produkowany jest w Zakładach Azotowych w Puławach. Rozpuszczalnik również jest produkowany w kraju. Dzięki temu w przypadku ograniczeń w imporcie surowców nie ma zagrożenia wstrzymania produkcji. Wyjątkową sytuacją będzie kryzys na rynku surowców kopalnych, z których otrzymywany jest 1,3-butadien. Obecnie planowane jest rozpoczęcie produkcji butadienu w zakładach Synthos na drodze biosyntezy butadienu z cukru przez modyfikowane genetycznie bakterie. Drugim procesem otrzymywania biobutadienu jest jego produkcja z etanolu. Rozpoczęcie takiej produkcji pozwoli na całkowite uniezależnienie się od surowców kopalnych.

## 3. Aparatura

Instalacja składała się z dwóch linii podających substraty, reaktora polimeryzacji oraz linii odbierającej mieszaninę poreakcyjną. Linia dozująca butadien łączyła zbiornik ciekłego gazu z autoklawem. Gaz pobierany był ze zbiornika za pomocą wzmacniacza ciśnienia butadienu. Linia dozująca roztwór nadtlenu wodoru w alkoholu była zaopatrzona w zbiornik na roztwór oraz pompę w wykonaniu odpowiednim do zastosowania  $H_2O_2$ .

Reaktor polimeryzacji – autoklaw 1000 ml – firmy Autoclave Engingeers wykonany ze stali kwasoodpornej, wyposażony w pokrywę z regulowanymi zaworami wlotowymi butadienu i roztworu nadtlenu wodoru oraz regulowany zawór odprowadzający mieszaninę poreakcyjną. Mieszaninę poreakcyjną chłodziła podłączona do zaworu spustowego stalowa chłodnica wodna. Reaktor ogrzewano elektrycznie za pomocą opaski zakładanej na zbiornik reaktora. Szybkość obrotów i temperatura procesu były monitorowane i regulowane. Połączenia wszystkich linii, zarówno dostarczających surowce jak i odprowadzającej mieszaninę poreakcyjną wykonano z kapilar ze stali kwasoodpornej. Cała instalacja spełniała wymogi EX oraz była odporna na działanie 1,3-butadienu i stężonego nadtlenu wodoru.

## 4. Opis procesu syntezy HTPB metodą półperiodyczną

Podczas wykonywania prac związanych z badaniami nad otrzymywaniem HTPB wymienionymi we wstępie metodami (ciągła i periodyczna) podjęto próby ich modyfikacji w celu osiągnięcia lepszych wydajności z zachowaniem parametrów fizyko-chemicznych polimeru. Opracowano własny sposób prowadzenia syntezy z wykorzystaniem nadtlenu wodoru jako inicjatora reakcji polimeryzacji 1,3-butadienu.

W stosowanych dotychczas sposobach prowadzenia reakcji polimeryzacji 1,3-butadienu właściwości otrzymanego

$\alpha,\omega$ -dihydroksypolibutadienu determinowane były zastosowanymi w procesie stężeniami reagentów, czasem ich przebywania w reaktorze, temperaturą i ciśnieniem procesu. Otrzymywanie wysokocząsteczkowych  $\alpha,\omega$ -dihydroksylowych polimerów butadienu według tych rozwiązań wymaga stosunkowo długiego czasu prowadzenia procesu, a w konsekwencji zużycia dużych nakładów energii.

Reakcje syntezy według metody półperiodycznej prowadzi się cyklicznie, utrzymując podczas prowadzenia reakcji polimeryzacji stałe stężenie 1,3-butadienu w układzie. Po reakcji, w każdym cyklu, w reaktorze pozostawia się nieprzereagowany 1,3-butadien. Według tej metody  $\alpha,\omega$ -dihydroksypolibutadien otrzymuje się z wysoką wydajnością, o dowolnych – założonych – masach cząsteczkowych, w czasie znacznie krótszym w porównaniu z rozwiązaniami przedstawianymi w źródłach literaturowych (metoda periodyczna i ciągła).

Prowadząc syntezy postępowano zgodnie z opisem reakcji przedstawionym w zgłoszeniu patentowym [12]. W reaktorze umieszczano określoną ilość roztworu nadtlenu wodoru w rozpuszczalniku. Reaktor ogrzewano do założonej temperatury (powyżej 100 °C), a następnie podawano za pomocą wzmacniacza ciśnienia 1,3-butadien. Od momentu osiągnięcia założonego ciśnienia w reaktorze, rozpoczynano mierzenie czasu reakcji. Podczas trwania syntezy utrzymywano stałe (określone wcześniej) stężenie 1,3-butadienu (stałe ciśnienie w reaktorze). Po reakcji, za pomocą dolnego zaworu spustowego, odbierano mieszaninę produktu, rozpuszczalnika, nieprzereagowanego nadtlenu wodoru, wody oraz butadienu zaabsorbowanego w roztworze. Mieszanina była schładzana w stalowej chłodnicy wodnej i trafiała do zbiornika na mieszaninę poreakcyjną. Odbierano z reaktora jedynie mieszaninę poreakcyjną, pozostawiając w nim nieprzereagowany 1,3-butadien. Następnie do reaktora dostarczano namiar roztworu nadtlenu wodoru w rozpuszczalniku organicznym i całość ogrzewano do temperatury powyżej 100 °C, po czym rozpoczynano dozowanie 1,3-butadienu do założonej ilości. Cały proces powtarzano cyklicznie, stosownie do potrzeb. Za każdym razem nieprzereagowany 1,3-butadien pozostawiano w reaktorze, co pozwalało zaoszczędzić czas oraz energię i użyć go w kolejnym cyklu bez potrzeby wyłapywania go, skraplania i magazynowania. Dobierając czas reakcji, ilość roztworu nadtlenu wodoru (stężenie) oraz butadienu otrzymywano polimer o zaplanowanych właściwościach. Mieszanina poreakcyjna zawierała dwie frakcje: nisko- i wysokocząsteczkową. Po rozdzieleniu grawitacyjnym, z frakcji wysokocząsteczkowej oddestylowano pod próżnią rozpuszczalnik oraz pozostałości wody i nadtlenu. Produkt suszono pod próżnią w temperaturze 100 °C. Otrzymany polimer poddawano analizie właściwości.

Każda synteza HTPB prowadzona w określonych warunkach była wykonywana kilkukrotnie. Przedstawiono uśrednione wyniki właściwości polimeru otrzymanego z minimum trzech powtarzalnych syntez. Wydajność reakcji określano jako uśrednioną ilość otrzymanego HTPB z jednej reakcji (z wykonanych minimum trzech powtarzalnych).

## 5. Analiza produktu

**FTIR** – za pomocą metody spektroskopii w podczerwieni analizowano budowę łańcucha polimeru. Uzyskane widma w zakresie liczby falowej 400 ÷ 4000  $\text{cm}^{-1}$  porównywano z widmami produktu handlowego.

**$^1\text{H}$  NMR** – za pomocą protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego określano poszczególne składniki oraz budowę łańcucha polibutadienowego oraz występowanie grup OH.

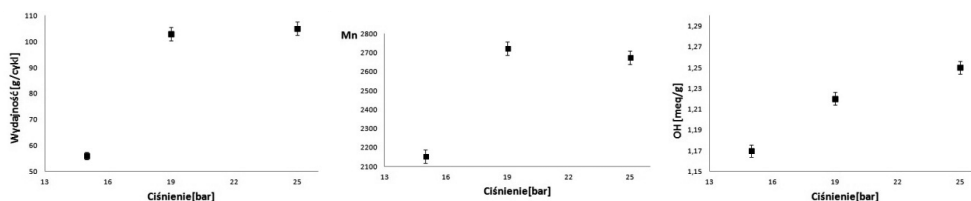
**Chromatografia żelowa** – metodą chromatografii żelowej (GPC) – oznaczano średnie masy cząsteczkowe, jak i rozkład masy cząsteczkowej.

Liczbę hydroksylową wyznaczano metodą miareczkową. Metoda ta polega na acetylowaniu grup hydroksylowych HTPB za pomocą bezwodnika octowego w obecności pirydyny. HTPB był rozpuszczany w roztworze pirydyna-bezwodnik octowy i ogrzewany przez 2 godziny. Nieprzereagowany bezwodnik poddawano hydrolizie i następnie miareczkowano kwas octowy roztworem KOH/EtOH w obecności czerwieni fenolowej jako wskaźnika.

## 6. Wyniki

### 6.1. Wpływ ciśnienia 1,3-butadienu

Zbadano wpływ stężenia butadienu na właściwości otrzymanego polimeru oraz na wydajność reakcji (ilość otrzymanego wysokocząsteczkowego HTPB). W reakcji zastosowano ilości butadienu odpowiadające ciśnieniu od 15 bar do 25 bar. Użyto roztworu  $H_2O_2$  w 2-propanolu (2,3 mola  $H_2O_2$  w 1000 ml roztworu). Czas reakcji wyniósł 30 minut. Prędkość mieszania 400 obr/min. Temperatura reakcji wynosiła 120 °C.

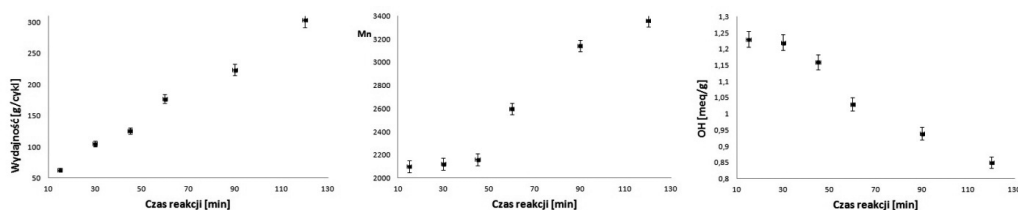


Rys. 1. Wpływ ciśnienia 1,3-butadienu na właściwości otrzymanego HTPB

Wraz ze wzrostem ilości 1,3-butadienu w układzie reakcyjnym wzrasta wydajność procesu. Powstające w początkowym etapie reakcji rodniki hydroksylowe inicjują powstanie wielu rodników hydroksylobutadienylowych. Ciągłe uzupełnianie konsumowanego 1,3-butadienu prowadzi do dalszego wzrostu łańcuchów. Zwiększenie ciśnienia 1,3-butadienu z 15 bar do 19 bar podwoiło ilość otrzymanego HTPB. Dalsza zmiana ciśnienia nie powodowała tak gwałtownego wzrostu wydajności procesu. Równocześnie odnotowano wzrost mas cząsteczkowych  $M_n$  polimeru. Tak jak w przypadku wydajności, dalsze zwiększanie ciśnienia 1,3-butadienu nie miało wpływu na wartość  $M_n$ . Uzupełniania na bieżąco ilość 1,3-butadienu w układzie zwiększyła prawdopodobieństwo reakcji rodnika hydroksylobutadienylowego z kolejną cząsteczką 1,3-butadienu niż z rodnikiem hydroksylowym lub rodnikiem hydroksylobutadienylowym. Zwiększenie ciśnienia 1,3-butadienu w układzie powodowało nieznaczny wzrost wartości liczby hydroksylowej otrzymywanych polimerów.

### 6.2. Wpływ czasu reakcji

Zbadano wpływ czasu prowadzenia reakcji na właściwości otrzymanego polimeru oraz na wydajność reakcji (ilość otrzymanego wysokocząsteczkowego HTPB). Czas reakcji wyniósł od 15 min do 120 min. Synteza prowadzona pod ciśnieniem 19 bar 1,3-butadienu. Użyto roztworu  $H_2O_2$  w 2-propanolu (2,3 mola  $H_2O_2$  w 1000 ml roztworu). Prędkość mieszania 400 obr/min. Temperatura reakcji wynosiła 120 °C.



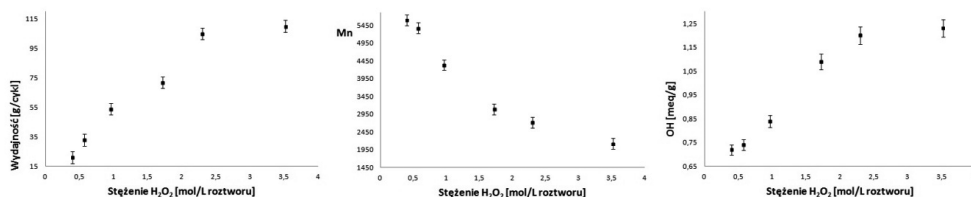
Rys. 2. Wpływ czasu reakcji na właściwości otrzymanego HTPB

Wydłużenie czasu reakcji pozwala na sukcesywną rozbudowę łańcucha polibutadienowego i prowadzi do zwiększenia ilości otrzymywanego polimeru. Czas reakcji ma istotny wpływ na wartości mas cząsteczkowych  $M_n$ . Wraz z wydłużeniem czasu reakcji następuje wzrost wartości mas cząsteczkowych. Mało znaczące różnice występują w zakresie 15 ÷ 45 min. Wydłużenie czasu reakcji z 45 min do 60 min powoduje wzrost wartości masy cząsteczkowej  $M_n$  o około 25%. W początkowym etapie reakcji powstaje dużo krótkich łańcuchów, dlatego dopiero po upływie 45 min następuje zauważalny wzrost mas cząsteczkowych. Dalsze zwiększanie

czasu reakcji pozwala na systematyczny wzrost długości powstałych w początkowym etapie łańcuchów polibutadienowych. Zwiększenie czasu reakcji prowadzące do wzrostu mas cząsteczkowych  $M_n$  prowadzi do zmniejszenia wartości liczby hydroksylowej. Wydłużanie łańcucha powoduje, że w 1 g polimeru znajduje się coraz mniejsza liczba grup OH.

### 6.3. Wpływ stężenia nadtlenu wodoru

Zbadano wpływ stężenia nadtlenu wodoru na właściwości otrzymanego polimeru oraz na wydajność reakcji (ilość otrzymanego wysokocząsteczkowego HTPB). Roztwór (1000 ml)  $H_2O_2$  w 2-propanolu zawierał od 0,4 do 3,5 mola  $H_2O_2$ . Czas reakcji wynosił 30 min. Syntezy prowadzono pod ciśnieniem 19 bar 1,3-butadienu. Prędkość mieszania 400 obr/min. Temperatura reakcji wynosiła 120 °C.



Rys. 3. Wpływ stężenia  $H_2O_2$  na właściwości otrzymanego HTPB

Zwiększenie ilości  $H_2O_2$  w układzie reakcyjnym prowadzi do zmniejszenia wielkości mas cząsteczkowych. Duża ilość powstających rodników hydroksylowych zapoczątkowuje równoczesne powstawanie dużej ilości łańcuchów polibutadienowych. W czasie trwania reakcji, dostarczany 1,3-butadien zużywany jest na rozbudowę tych łańcuchów. Wzrost stężenia nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej prowadzi do wzrostu wielkości liczby hydroksylowej. W jednym gramie produktu znajduje się więcej łańcuchów polimeru o niskiej wartości  $M_n$ . Wzrost stężenia nadtlenu w układzie reakcyjnym prowadzi do zwiększenia wydajności reakcji. W reakcji prowadzonej przez 30 min większa liczba rodników hydroksylowych w początkowym etapie syntezy powoduje powstawanie dużej liczby rodników hydroksylopolibutadienowych a w konsekwencji tego wyższej wydajności.

### 6.4. Właściwości produktu

Dzięki zastosowaniu metody półperiodycznej, w krótszym czasie i przy mniejszym nakładzie energii można wytworzyć polimer o właściwościach porównywalnych z produktami handlowymi. W tabeli 2 porównano właściwości produktów handlowych (R-45HTLO i R-45M) z polimerem otrzymanym metodą półperiodyczną (6P60).

Tab. 2. Porównanie właściwości produktów handlowych z HTPB wytworzonym metodą półperiodyczną (analizy produktów handlowych wykonano równocześnie z analizą polimeru 6P60)

Właściwość	Wymiar	R-45HTLO	R-45M	6P60
Liczba hydroksylowa	meq/g	0,84	0,72	0,81
Liczbowa średnia masa molowa, $M_n$	g/mol	4046	4700	4791
Wagowo średnia masa molowa, $M_w$	g/mol	8189	11750	8051
Polidispersja, D	-	2,01	2,5	1,68
Temperatura zeszklenia, $T_g$ (DSC)	°C	-75	-76	-76

## 6. Podsumowanie

Każda z metod otrzymywania HTPB ma swoje wady i zalety. Zaletą metody periodycznej jest łatwość prowadzenia procesu. Odpowiednio załadowany surowiec i łagodny start reakcji gwarantują bezproblemową syntezę. Zużywanie na bieżąco 1,3-butadienu do budowy łańcucha polibutadienowego gwarantuje łagodny spadek ciśnienia wewnątrz reaktora. Problemem jest każdorazowe opróżnianie reaktora i zagospodarowywanie nieprzereagowanych substratów. O ile odzysk rozpuszczalnika nie sprawia problemów i można go wykonać za pomocą szeregu destylacji, to odzysk 1,3-butadienu wymaga większego nakładu energii oraz bardziej skomplikowanego układu.

Każdą z metod, zarówno periodyczną, ciągłą jak i półperiodyczną, można otrzymać HTPB spełniający wymagania rynku. W metodzie półperiodycznej można uzyskać takie produkty szybciej przy równoczesnej oszczędności energii. Sposób prowadzenia syntezy w tej metodzie pozwala na zaoszczędzenie czasu potrzebnego na ewakuację i zagospodarowanie nieprzereagowanego 1,3-butadienu. Pozostawienie nieprzereagowanego 1,3-butadienu w zbiorniku reaktora pozwala na zaoszczędzenie energii zużywanej zarówno na odzysk i magazynowanie jak i ponowne podgrzanie reaktora do zadanej temperatury.

## Podziękowanie

Instytut Chemii Przemysłowej uprzejmie informuje, że badania zostały przeprowadzone przy wsparciu finansowym projektu nr 180743 „Badania nad przeniesieniem skali otrzymywania  $\alpha,\omega$ -dihydroksypolibutadienu (HTPB) z reaktora 1 dm<sup>3</sup> do reaktora 10 dm<sup>3</sup> oraz badania aplikacyjne otrzymanego HTPB” realizowanego w ramach Programu Badań Stosowanych.

## Literatura

- [1] Guery Jean-Francois, Chang I.-Shih, Shimada Toru, Glick Marilyn, Boury Didier, Robert Eric, Napior John, Wardle Robert, Pérut Christian, Calabro Max, Glick Robert, Habu Hiroto, Sekino Nobuhiro, Vigier Gilles, d'Andrea Bruno. 2010. “Solid propulsion for space applications: An updated roadmap”. *Acta Astronautica* 66 (1) : 201-219.
- [2] Buchalik Karol, Florczak Bogdan, Lipiński Marek. 2001. „Stałe paliwa raketowe – stan obecny, perspektywy rozwoju”. *Probl. Techn. Uzbrojenia* 78 (3) : 129-140.
- [3] Shankar R. Murali., Roy T. Kanchan, Jana Tushar. 2009. “Terminal functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene: An energetic binder for propellant”. *J. Appl. Polym. Sci.* 114 : 732-741.
- [4] Agrawal Jai Prakash. 2010. *High Energy Materials*. Wiley-VCH, ISBN 978-3-527-32610-5
- [5] Florczak Bogdan, Bogusz Rafał, Skupiński Wincenty, Chmielarek Michał, Dzik Arkadiusz. 2015. “Study of the Effect of Nitrated Hydroxyl-terminated Polybutadiene (NHTPB) on the Properties of Heterogeneous Rocket Propellants”. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (4) : 841-854.
- [6] *Sartomer: Hydroxyl terminated polybutadiene resin and derivatives*. 2012. Sartomer Product Bulletin ([www.sartomer.com](http://www.sartomer.com)).
- [7] Praca zbiorowa pod red.: Florjańczyk Zbigniew, Penczek Stanisław. 2001. *Chemia polimerów*. Warszawa : Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, ISBN 83-7207-265-5.
- [8] Gonzalez V., Barcia F.L., Soares B.G.. 2006. “Composite materials based on modified epoxy resin and carbon fiber”. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, 6 : 11-17.
- [9] *TDS Poly bd R-45HTLO. Technical data sheet*. 2015. Cray Valley, Oaklands Corporate Center, USA ([www.crayvalley.com](http://www.crayvalley.com)).
- [10] Chmielarek Michał, Skupiński Wincenty, Wieczorek Zdzisław, Dziura Robert. 2012. „ $\alpha,\omega$ -dihydroksylopolibutadien (HTPB). Właściwości i otrzymywanie”. *Przemysł Chemiczny* 91 (9) : 1803–1807.
- [11] Gramov E.I.. 1983. *Sinteticheskii kauchuk*. Leningrad : Izd. Khimiya.
- [12] Zgłoszenie patentowe P-404551.