

# **FFI RAPPORT**

## **Innledende arbeider med HTCE**

UNNEBERG, Erik

**FFI/RAPPORT-2006/02854**



**Innledende arbeider med HTCE**

UNNEBERG, Erik

FFI/RAPPORT-2006/02854

**FORSVARETS FORSKNING SINSTITUTT**  
**Norwegian Defence Research Establishment**  
Postboks 25, 2027 Kjeller, Norge



**FORSVARETS FORSKNINGSPINSTITUTT (FFI)**  
**Norwegian Defence Research Establishment**

**UNCLASSIFIED**

P O BOX 25  
 NO-2027 KJELLER, NORWAY  
**REPORT DOCUMENTATION PAGE**

**SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE**  
 (when data entered)

1) PUBL/REPORT NUMBER FFI/RAPPORT-06/02854	2) SECURITY CLASSIFICATION UNCLASSIFIED	3) NUMBER OF PAGES 21
1a) PROJECT REFERENCE FFI-V/342701	2a) DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE -	
4) TITLE Innledende arbeider med HTCE  Preliminary work on HTCE		
5) NAMES OF AUTHOR(S) IN FULL (surname first) UNNEBERG, Erik		
6) DISTRIBUTION STATEMENT Approved for public release. Distribution unlimited. (Offentlig tilgjengelig)		
7) INDEXING TERMS IN ENGLISH:		
a) <u>HTCE</u>		IN NORWEGIAN:
b) <u>Curing</u>		a) <u>HTCE</u>
c) <u>Glass transition temperature</u>		b) <u>Herding</u>
d) <u>FTIR</u>		c) <u>Glasstransjonstemperatur</u>
e) <u>Kinetics</u>		d) <u>FTIR</u>
		e) <u>Kinetikk</u>
THESAURUS REFERENCE:		
8) ABSTRACT  Polymer samples based on hydroxyl terminated caprolactone ether and Desmodur N-100 were synthesized and characterized by various methods. All samples cured well. The curing reaction was monitored by FTIR, and an important result was that the curing rate seemed to be too fast for application in large scale rocket motor propellants. It was, however, pointed out that several actions can be taken in order to obtain a suitable pot life for such applications. DMA measurement indicated that the glass transition temperature was close to -70°C. TGA showed that the polymer had good thermal stability up to 250°C		
9) DATE 2006-10-24	AUTHORIZED BY This page only Bjarne Haugstad	POSITION Director of Research

ISBN 978-82-464-1093-7

**UNCLASSIFIED**

**SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE**  
 (when data entered)



## **FORORD**

Dette arbeidet ble påbegynt i slutten av 2005, og har vært en forstudie for videre HTCE-eksperimenter. Ved FFI har man ikke hatt noen erfaring med HTCE, og intensjonen med dette arbeidet var at hvis man fikk lovende resultater, ville man kunne gå videre med nye arbeider som tar sikte på å utvikle HTCE-basert rakettdrivstoff. Denne rapporten oppsummerer innledende herdeforsøk.





**INNHOOLD**

	<b>Side</b>	
1	INNLEDNING	9
2	EKSPERIMENTELT	9
2.1	Kjemikalier	9
2.2	Fremstilling av polymermatriser	10
2.3	FT-IR	10
2.4	Termogravimetrisk analyse (TGA)	11
2.5	Dynamisk mekanisk analyse (DMA)	11
3	RESULTATER	11
3.1	FT-IR	11
3.2	Herdingskvalitet	18
3.3	Termogravimetrisk analyse (TGA)	18
3.4	Dynamisk mekanisk analyse (DMA)	20
4	KONKLUSJON/OPPSUMMERING	21
	Litteratur	22



## Innledende arbeider med HTCE

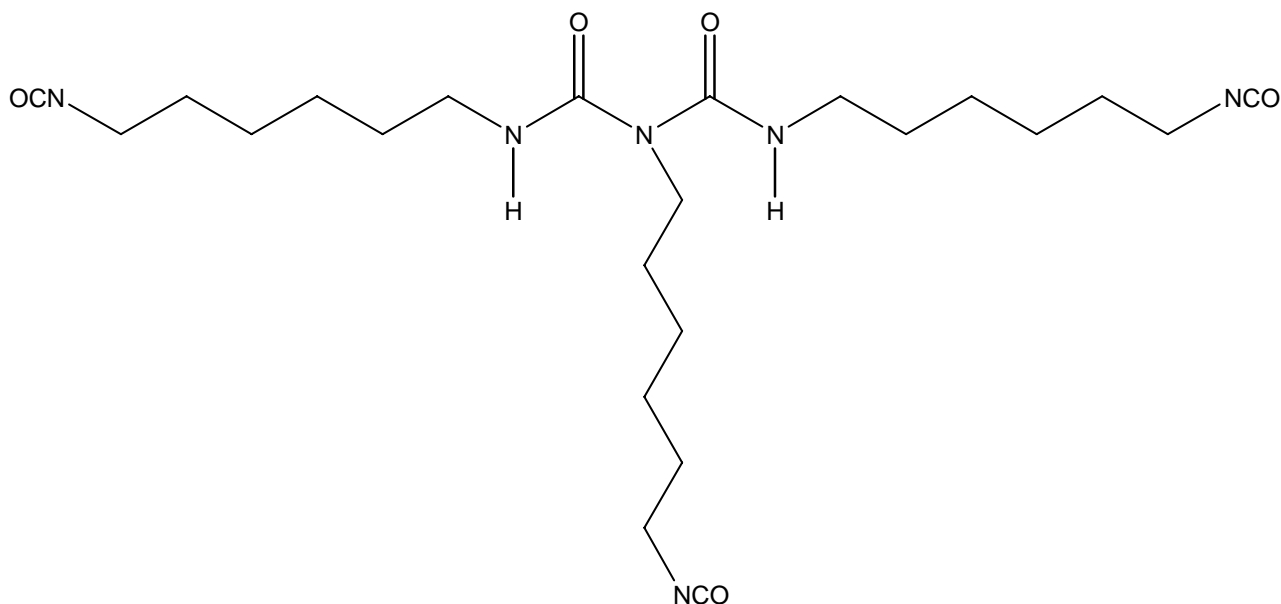
### 1 INNLEDNING

Komposittdrivstoff for raketter består av et oksidasjonsmiddel innpakket i et bindemiddel. Dette bindemiddelet er vanligvis en polymermatrise basert på en polyuretan, som dannes ved at en hydroksylterminert polymer herdes med en flerfunksjonell isocyanat. Den hydroksylterminerte prepolymeren Nammo Raufoss benytter i sitt ESSM-drivstoff er HTPE (hydroksylterminert polyeter), men et problem ved å benytte denne forbindelsen er at den er lisensbelagt. Derfor ønsker man å undersøke om andre polymerer med oksygen i strukturen (slik HTPE har) kan benyttes istedenfor. En kandidat er hydroksylterminert caprolacton-eter (HTCE) (1). HTCE-basert drivstoff har også den fordelen at det kan destrueres på en miljøvennlig måte (2). Det vil være en fordel hvis man ønsker å skifte ut aldret drivstoffet i rakettmotorer.

### 2 EKSPERIMENTELT

#### 2.1 Kjemikalier

Desmodur N-100, lot LL2-304 (22 vekt% NCO), Bayer. Strukturformel (idealisert):



DBTDL – Dibutyltinndilaurat, Fluka (34930). Formel:  $(C_4H_9)_2Sn(OOC_{11}H_{23})_2$

HTCE – hydroksylterminert caprolaktoneter, CAPA 7201A, Solvay Caprolactones

Formel: HO-[(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-COO-]<sub>n</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-]<sub>m</sub>H.

Funksjonalitet: 56 mg KOH/g.

Typisk molekylvekt: 2000 g/mol

Smeltepunkt: 30-35°C

Viskositet: 0,315 Pa·s ved 60°C og en skjærhastighet på inntil 500 Hz

## 2.2 Fremstilling av polymermatriser

To sammensetningsparametere ble variert: DBTDL-konsentrasjon og molforhold isocyanat/prepolymer. Prøvene ble fremstilt ved å veie inn kjemikaliene i polyetenbegre i mengdeforhold angitt i Tabell 1. Kjemikaliene ble før miksing varmet opp til 60°C i varmeskap. Dette ble gjort for å få en best mulig innblanding av HTCE, som er i fast form ved romtemperatur. For å få tilsatt en nøyaktig bestemt DBTDL-mengde ble denne forbindelsen tilsatt i form av en på forhånd laget 1% oppløsning i HTCE. Håndmiksing ble så foretatt i 1-2 minutter ved romtemperatur. Deretter ble prøvene satt i varmeskap ved 60°C i 70 timer. Prøvene ble ikke pumpet fri for innmikset luft før herding.

Tabell 1. Oversikt over sammensetninger

Prøve	G1	G2	G3	G4
HTCE (Vekt%)	83,48	81,83	80,87	80,05
1%DBTDL i HTCE (Vekt%)	0,57	1,01	0,50	1,01
N-100 (Vekt%)	15,94	17,16	18,64	18,95
Total innveid mengde (g)	6,60	7,04	6,21	6,27
Molforhold NCO/OH	0,99	1,08	1,19	1,22
DBTDL (ppm)	57	101	50	101

## 2.3 FT-IR

FTIR-spektre ble tatt opp på et Nicolet Avatar 320 FTIR-instrument med en DTGS KBr-detektor. Instrumentet var utstyrt med en ZnSe-krystallplate (45°) for ATR (Attenuated Total Reflectance)-målinger. Temperaturen på ZnSe-platen ble kontrollert av en Spectra-Tech Thermal ARK kontrollenhet. Hvert FTIR-spekter ble basert på 32 scan, tatt opp med en oppløsning på 4 cm<sup>-1</sup>. Rådataene ble prosessert med Omnic ESP software.

Herdereaksjonen for én av prøvene (G4) ble fulgt ved å følge NCO- og uretanbåndene kvantitativt der C-H-strekkene ved ca 3000-2900 cm<sup>-1</sup> ble benyttet som intern standard. CO<sub>2</sub>-bånd (fra luft) ble fratrukket spektrene. I tillegg til å følge herdereaksjonen, ble det også tatt opp spektre av smeltet HTCE ved 60°C. Disse ble sammenlignet med spektre av to andre prepolymerer: Hydroksylterminert polybutadien (HTPB) og hydroksylterminert polyeter (HTPE).

## 2.4 Termogravimetrisk analyse (TGA)

TGA-målinger ble foretatt på prøve G4. Instrumentet var av typen TGA2960 fra TA Instruments, og software var Universal Analysis. I underkant av 2 mg prøve ble veid inn og analysert i nitrogenatmosfære under oppvarming fra 30 til 500°C. Oppvarmingshastigheten var 10 K/min. Det ble kjørt 2 paralleller.

## 2.5 Dynamisk mekanisk analyse (DMA)

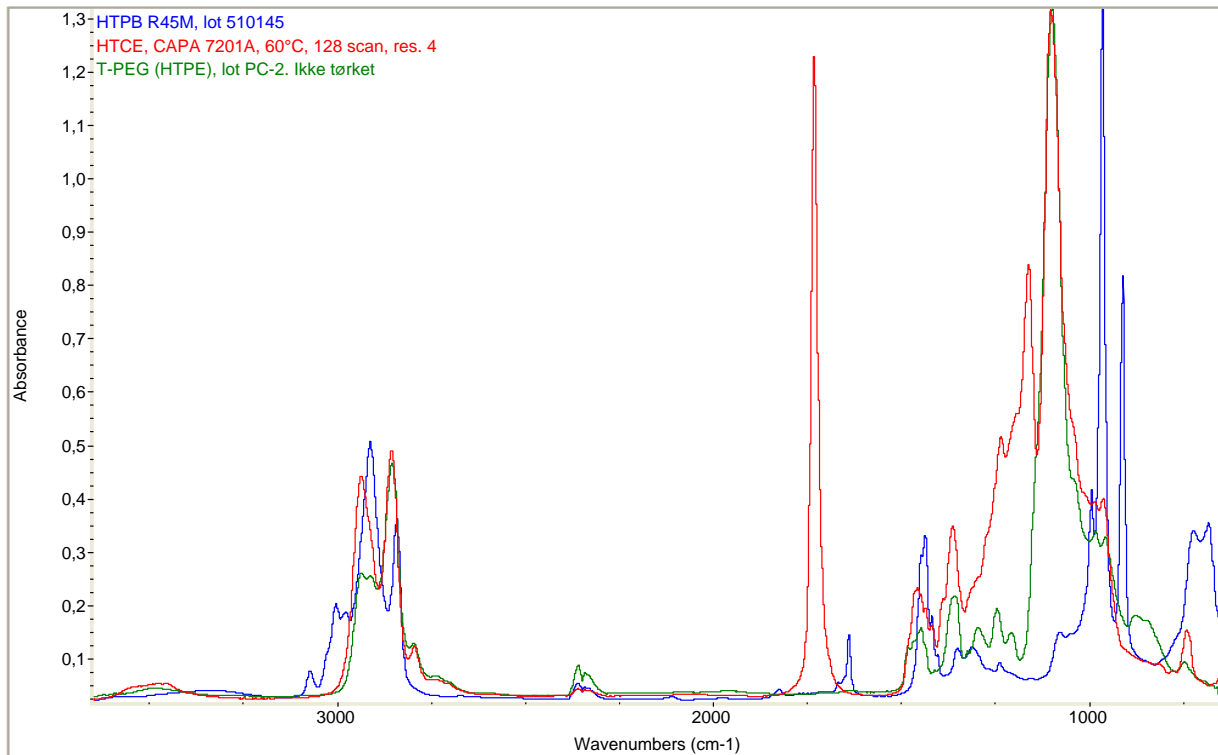
Én av prøvene (G4) ble underkastet dynamisk mekanisk analyse ved at en utskåret sylinder med lengde 9,9 mm og diameter 10,5 mm ble målt under kompresjon. Formålet med undersøkelsen var å få en bestemmelse av glasstransisjonstemperaturen ( $T_g$ ). Instrumentet var en DMA2980 fra TA Instruments, og software var Universal Analysis. Det ble benyttet en frekvens på 1 Hz og en maksimal amplitude på 20  $\mu\text{m}$ . Kraften som ble benyttet for å holde prøven på plass var 0,1 N. Temperaturprogrammet var: Nedkjøling fra romtemperatur til -90°C (1 K/min), deretter isotermt ved denne temperaturen i 5 minutter før prøven ble varmet opp til 70°C (1 K/min).

# 3 RESULTATER

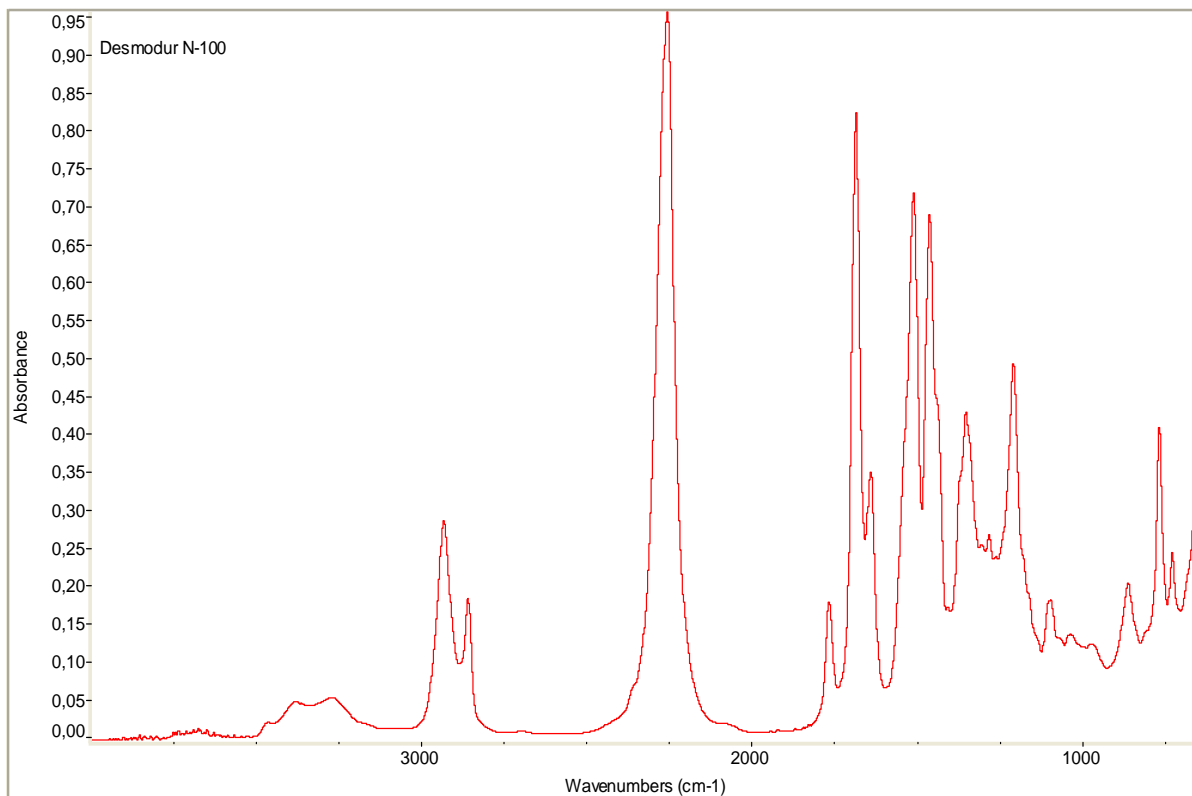
## 3.1 FT-IR

Spekter av HTCE er vist i Figur 1. For sammenligningens skyld er også spektrere av HTPPE og HTPB tatt med. Man ser at alle tre forbindelser har C-H-strekk mellom ca 3100 og 2700  $\text{cm}^{-1}$ . Bånd ved ca 2300  $\text{cm}^{-1}$  representerer  $\text{CO}_2$  fra luft, mens HTCE er alene om å ha et intensivt bånd ved 1731  $\text{cm}^{-1}$ . Dette båndet representerer C=O (strekk), og vil dessverre overlappes en god del med et typisk bånd for uretan, slik at man i herdingsreaksjonen måtte operere med differansespektra for å bestemme polyuretanmengden kvantitativt. En slik indirekte kvantifisering er befestet med en viss usikkerhet i verdiene.

Brede, intensive bånd ved 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  finnes i stor grad hos HTCE og HTPPE. Eterbinding (C-O-C) vises i dette området, og slike bindinger har disse to polymerene, i motsetning til HTPB. Det er også andre (mindre) forskjeller i spektrere, men det vil ikke bli gått nærmere inn på disse her. FTIR-spekter av herderen N-100 er gjengitt i Figur 2. Det mest markante båndet er ved 2256  $\text{cm}^{-1}$ . Det viser isocyanat, og båndet er så karakteristisk og intenst at det er godt egnet til kvantitativ bestemmelse. Det er ingen andre bånd som overlapper med dette båndet.

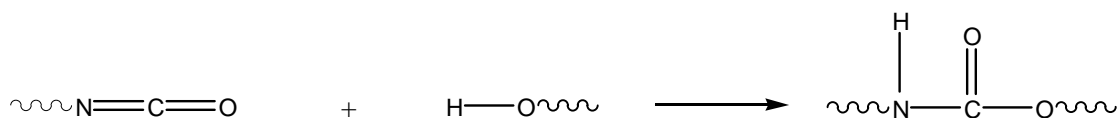


Figur 1. FTIR-spektre av prepolymerene HTPB (blå), HTCE (rød) og HTPE (grønn)

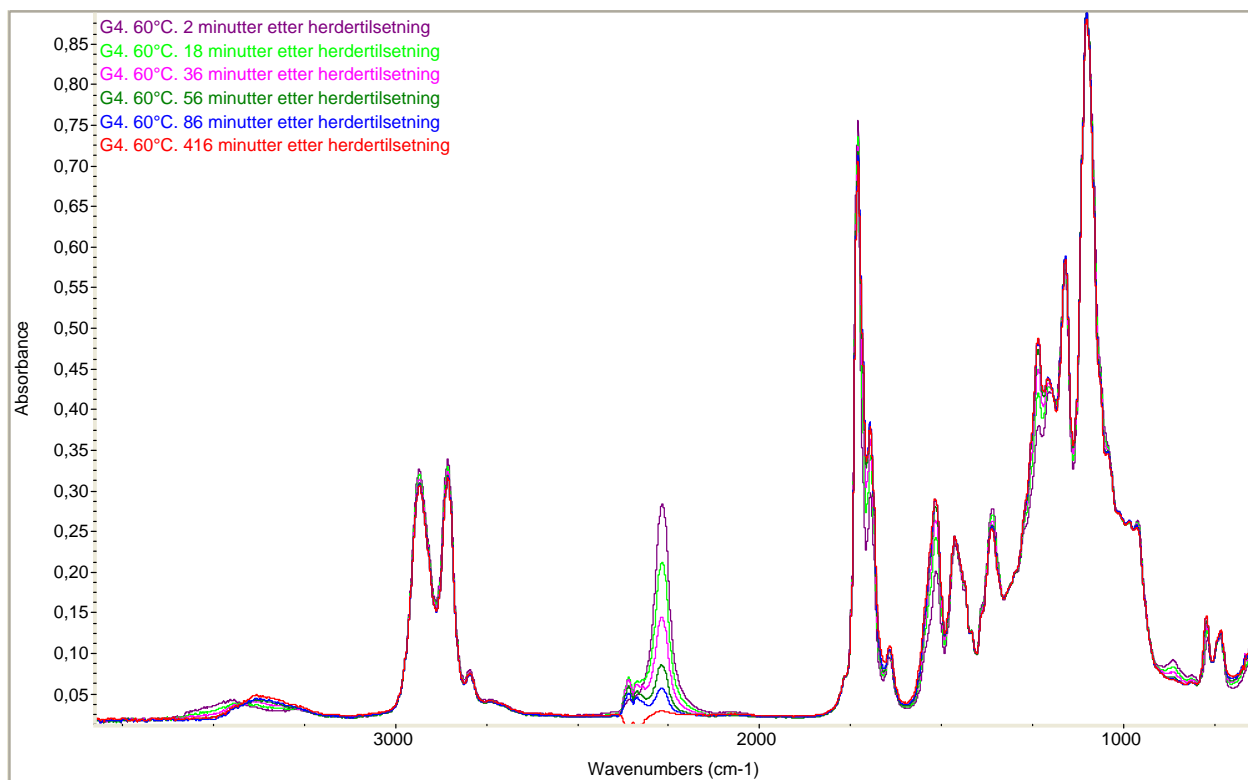


Figur 2. Spekter av Desmodur N-100

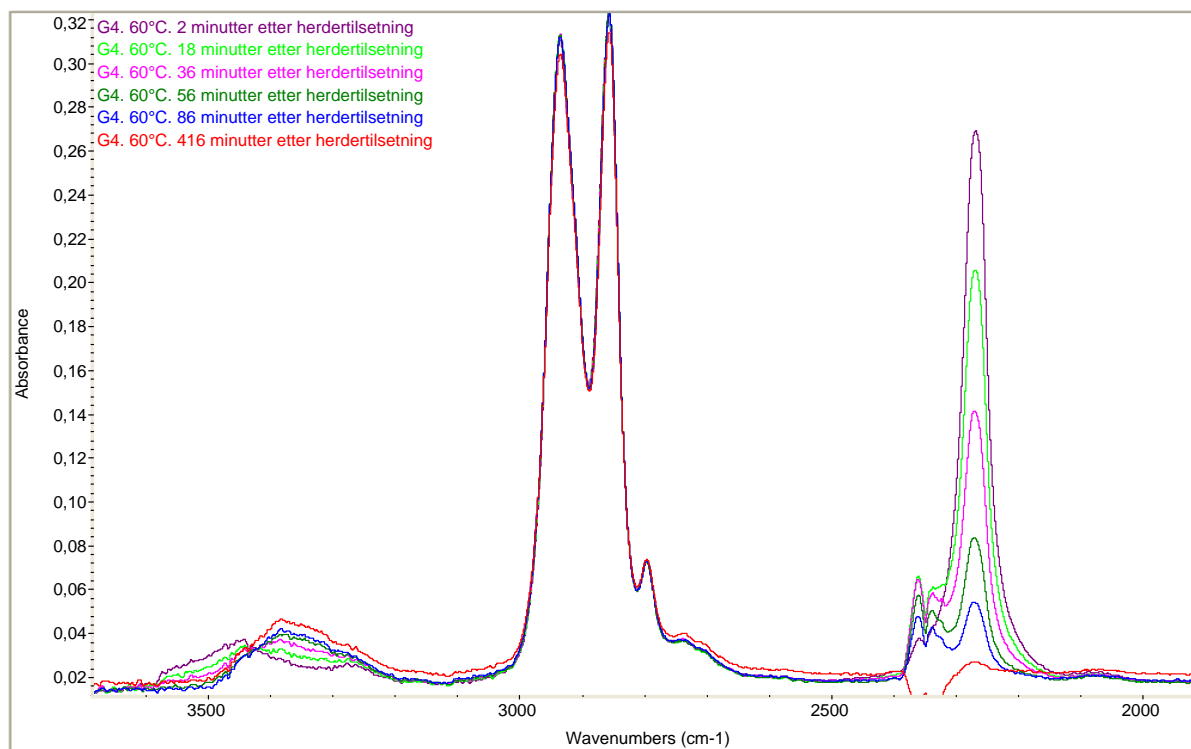
Spektre tatt opp under herdingen er vist i Figur 3. Deler av spektrene er vist tydeligere i Figur 4 og Figur 5. CH-strekket fikk som ventet ingen intensitetsforandring, men relativt til disse båndene kan man tolke bånd som øker eller avtar i intensitet. Herdingsreaksjonen:



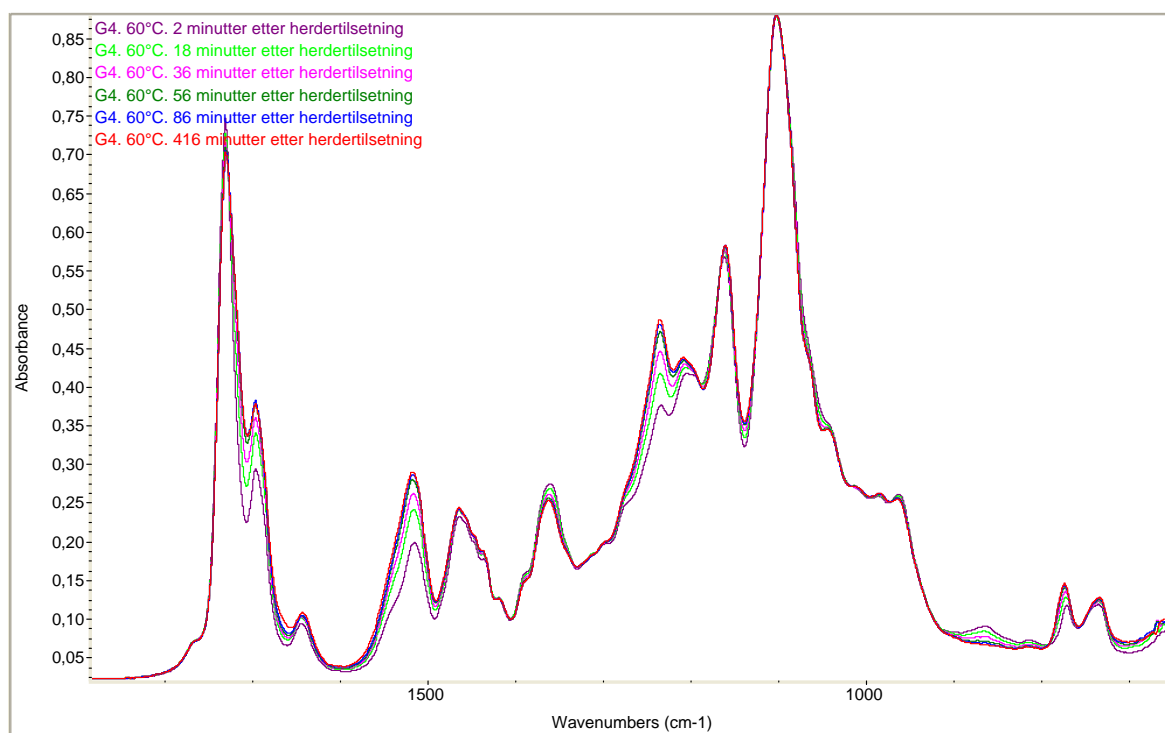
- Bånd som øker i intensitet med økende herdetid:
  - $773 \text{ cm}^{-1}$  (C-N skel. str)
  - $1043 \text{ cm}^{-1}$  (C-O str)
  - $1234 \text{ cm}^{-1}$  ((O=)C-O-C str, evt. N-C-O?)
  - $1517 \text{ cm}^{-1}$  (amid II, -CONH-)
  - ca  $1730 \text{ cm}^{-1}$  (C=O str i uretan, delvis skjult av C=O str i HTCE)
  - ca  $3380 \text{ cm}^{-1}$  (N-H str)
- Bånd som avtar i intensitet med økende herdetid:
  - $1361 \text{ cm}^{-1}$  (O-H bøy?)
  - $2269 \text{ cm}^{-1}$  (-N=C=O)
  - ca  $3450 \text{ cm}^{-1}$  (O-H str)



Figur 3. Spektre tatt opp under herding av prøve G4, hele frekvensområdet



Figur 4. Spektra tatt opp under herding av prøve G4, nedre frekvensområde

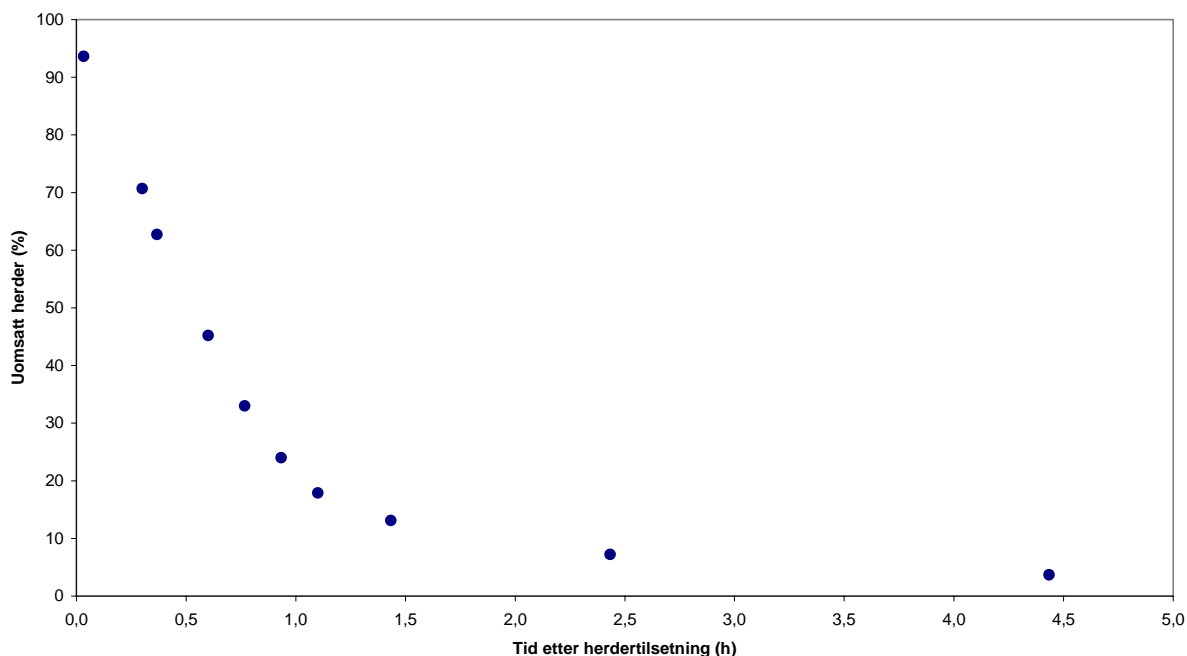


Figur 5. Spektre tatt opp under herding av prøve G4, øvre frekvensområde

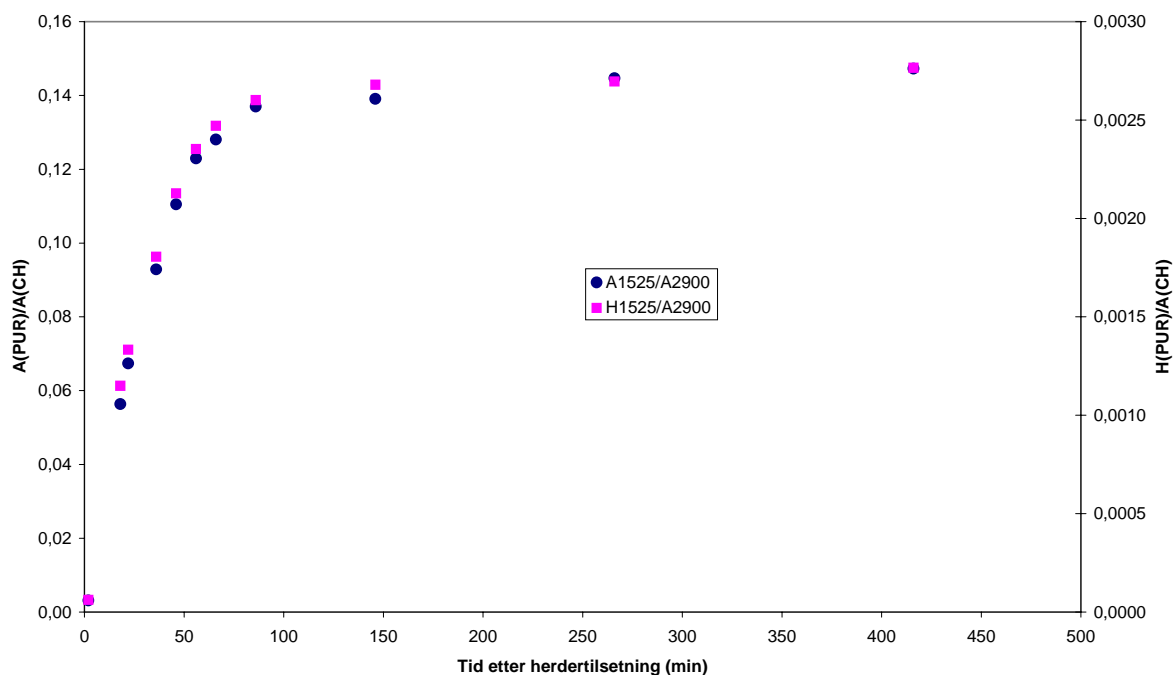
Det er dermed mulig å plote både isocyanat- og uretankonsentrasjonen som funksjon av herdetiden. Det er gjort i henholdsvis Figur 6 og Figur 7. Man ser at etter 2 timer er herdermengden redusert til ca 10% av utgangsverdien i dette forsøket, mens oppbyggingen av



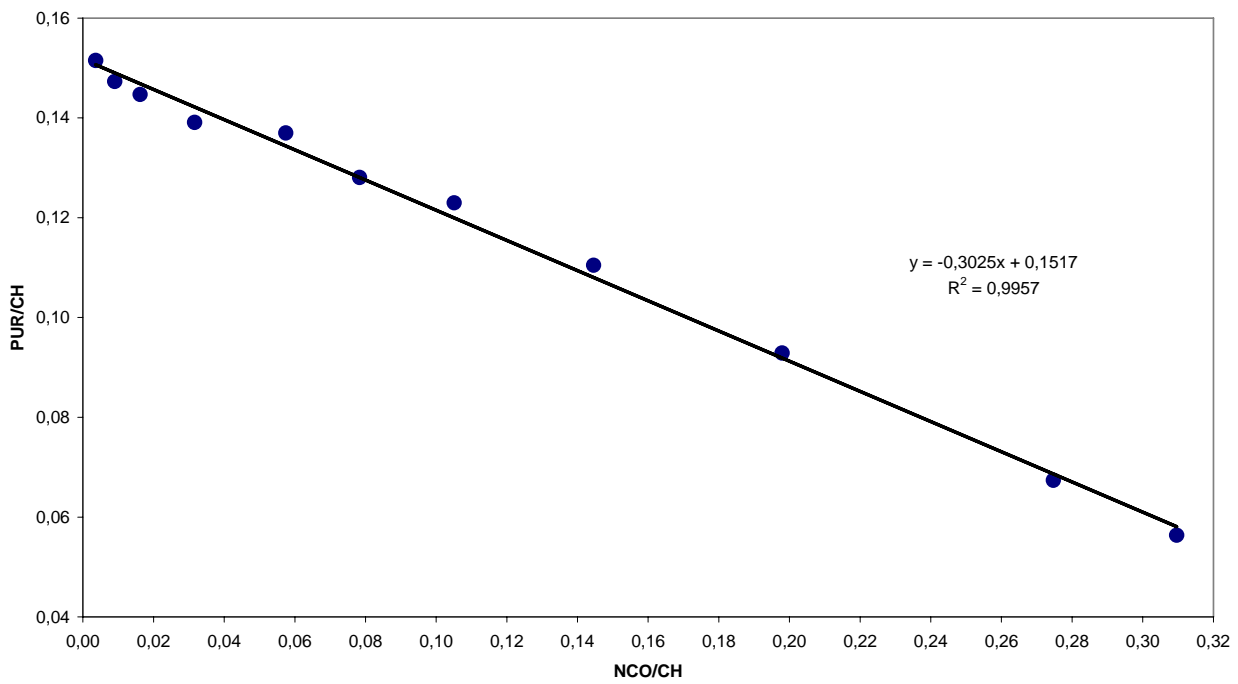
uretanbindinger flater sterkt ut ved dette tidspunktet. Ved å plote uretan- mot herdermengde (Figur 8) ser man at man får en rett linje ( $R^2 = 0,9957$ ). Det viser at uretan bygges opp i samme grad som isocyanat forbrukes. Hvis man hadde hatt bireaksjoner, f eks reaksjon mellom isocyanat og vann, kunne man ha fått en krum linje, i alle fall hvis en slik bireaksjon hadde foregått i ulik takt som herdingsreaksjonen.



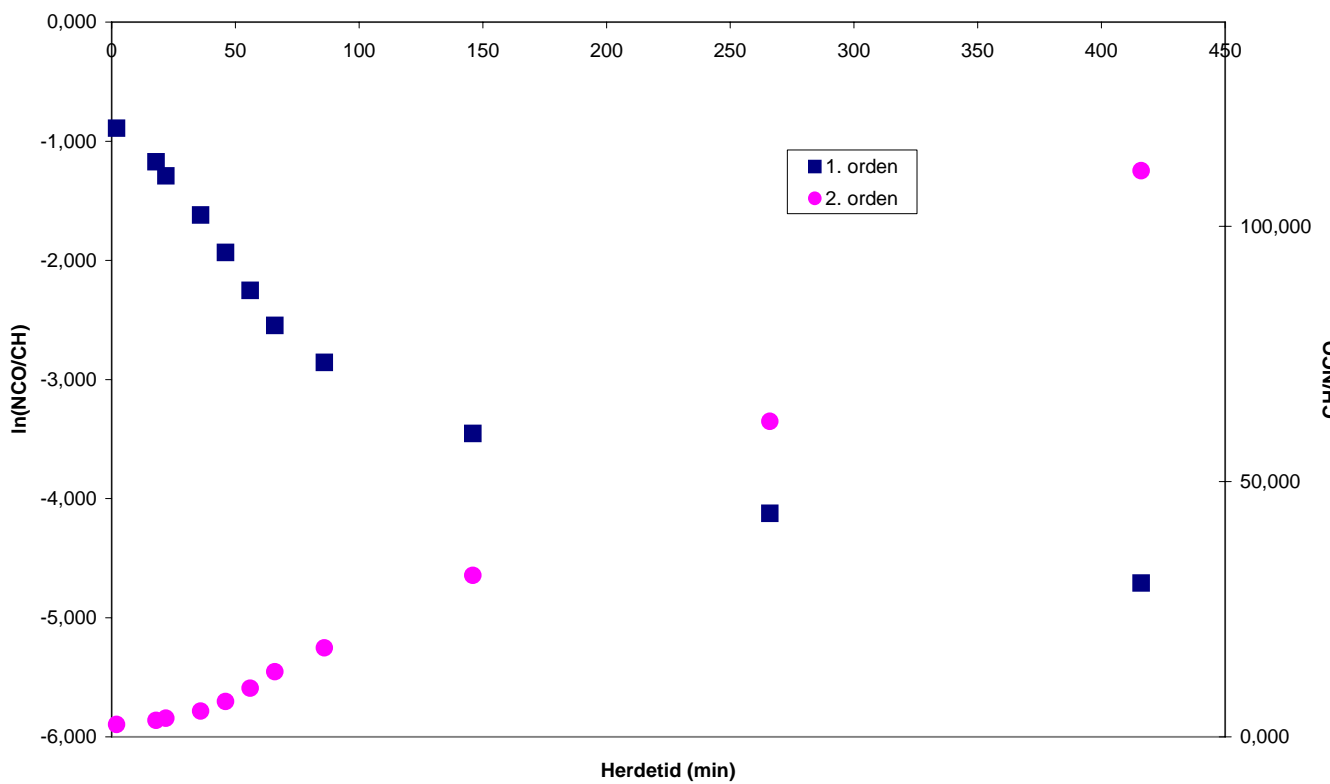
Figur 6. Herderforbruk som funksjon av herdetid



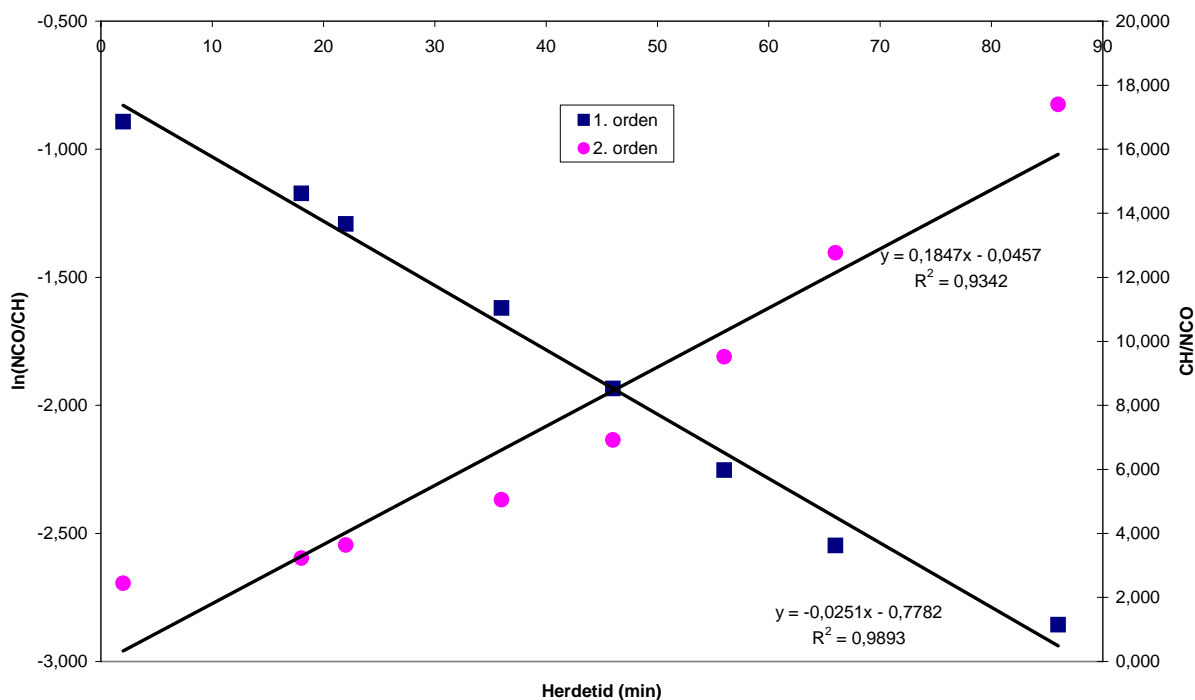
Figur 7. Oppbygging av polyuretan med økende herdetid. Uretanbånd basert på både topphøyder (lilla firkanter, høyre akse) og arealer (blå sirkler, venstre akse) er vist



Figur 8. Uretanmengde som funksjon av herdermengde



Figur 9. 1. og 2. ordens kinetikkplott av herdingsreaksjonen (0-7 timer)



Figur 10. 1. og 2. ordens kinetikkplott av herdingsreaksjonen (0-90 minutter)

Herdingsreaksjonen kan foregå uten katalysator, og vil da være bimolekylær i elementærtrinnet. Reaksjonsordenen vil derfor være 2. Imidlertid vil man kunne endre reaksjonskinetikken ved å introdusere en katalysator, slik det var gjort i dette forsøket. For å undersøke kinetiske forhold ved reaksjonen ble det laget både 1. og 2. ordens kinetikkplott se Figur 9 og Figur 10. Hvis reaksjonen er av 1. orden vil et plott av logaritmen til NCO-absorbansen (relativt til C-H-mengden) gi en rett linje der absoluttverdien av stigningskoeffisient er lik hastighetskonstanten. En 2. ordens reaksjon vil kjennetegnes ved at NCO-absorbansen er omvendt proporsjonal med tiden. Stigningskoeffisient er da lik hastighetskonstanten. Det ser ved første øyekast ut som om verken 1. eller 2. ordens kinetikk passer (Figur 9), men ved å studere Figur 10, der kun datapunkter fra de første 90 minutter er tatt med, har man en god tilpasning for 1. orden. Dette kan forklares med at ved lengre reaksjonstider blir kryssbindingsgrader så stor at diffusjonsbegrensningene vil påvirke kinetikken. Sagt på en annen måte: Når herdingen er kommet langt, vil mobiliteten til endegruppene begrense reaksjonshastigheten, og den observerte reaksjonsorden blir ikke lenger lik den intrinsiske. Det er uansett på det rene at man ikke har en 2. ordens reaksjon, og derfor har DBTDL har en kinetisk effekt på reaksjonen. Det må også nevnes at det er muligheter for at man kan ha en annen reaksjonsorden enn 1, da ingen andre kinetikkplott enn 1. og 2. ordens ble laget. Videre kan det påpekes at selv om det passer bra med tilordning til 1. orden, er det her snakk om en *pseudo* 1.ordens reaksjon, all den tid man har to reaktanter.

Ved å ta utgangspunkt i 1. ordens reaksjonskinetikk for herdingen ble hastighetskonstanten  $k_1$  bestemt til  $0,025 \text{ min}^{-1}$ . Det tilsvarer en halveringstid for herderen på  $\ln 2/k_1 = 40$  minutter. Tidligere erfaringer har vist at dette er i korteste laget for å få lang nok prosesseringstid ("pot life") for miksing av rakettdrivstoff i industriell skala. Selv om det vil være nødvendig å

underbygge dette med reologiske målinger, bør man uansett se på hvilke muligheter man har for å senke reaksjonshastigheten. Et alternativ er å benytte lavere herdingstemperatur enn 60°C. En annen vei vil være å senke mengden DBTDL i blandingene og eventuelt benytte en mindre virksom katalysator. Trifenylvismut kan være aktuell i så måte.

### 3.2 Herdingskvalitet

Samtlige prøver herdet raskt, og etter 70 timers herding ved 60°C var alle prøvene blitt harde. Resultater fra Shore A-målinger på er vist i Tabell 2. Verdiene lå mellom 44 og 54, og ut fra disse resultatene, som skriver seg fra et begrenset antall forsøk, skal man være forsiktig med å trekke konklusjoner. Men det er like fullt verdt å merke seg at G3 og G4, som var de to prøvene med det høyeste NCO/OH-forholdet ( $c/p=1,2$ ), var hardere enn G1 og G2. Samtidig ble det registrert at G3 var hardere enn G4. Forskjellen i deres sammensetning var at G4 inneholdt dobbelt så mye DBTDL som G3. Tilsvarende inneholdt G1 mindre DBTDL enn G1, og var hardere enn denne til tross for litt lavere  $c/p$ -forhold i sammensetningen.

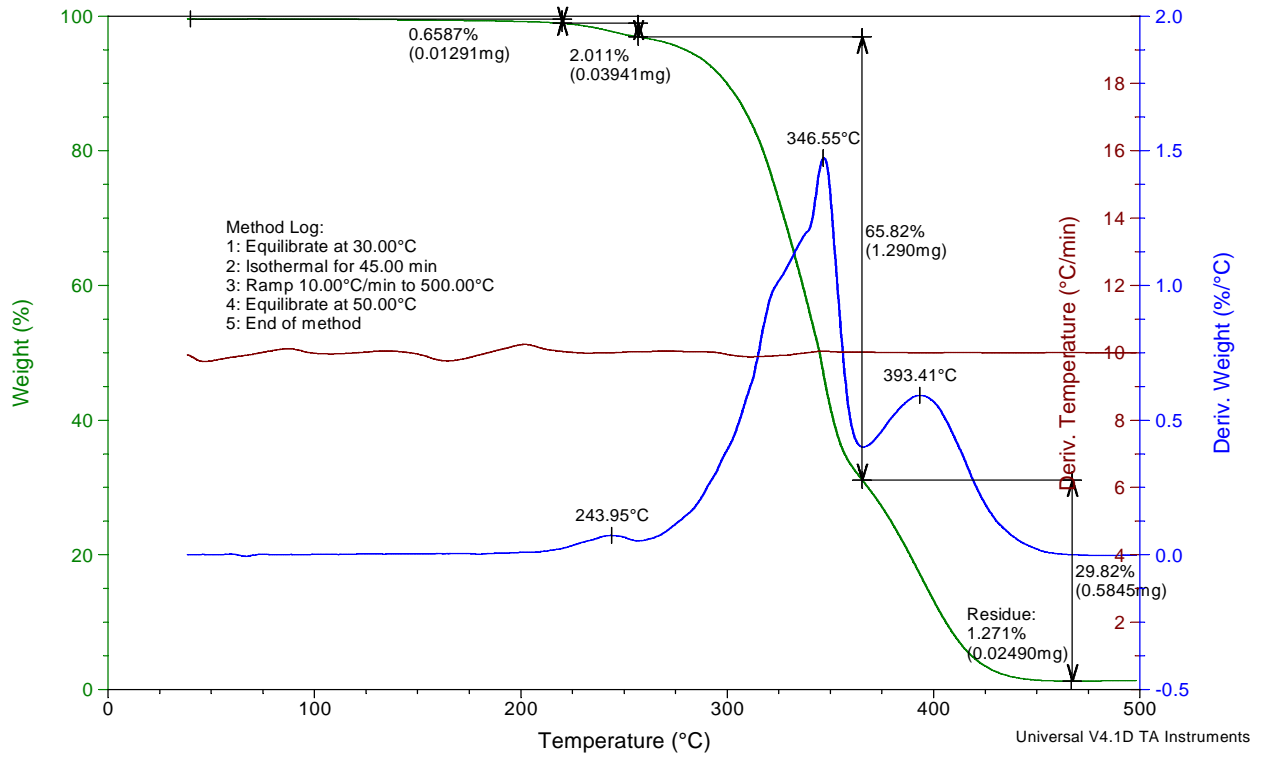
Tabell 2. Hardhetsverdier for prøver (etter herding)

Prøve	G1	G2	G3	G4
Shore A (topp), måling 1	48	52	52	49,5
Shore A (topp), måling 2	45	40	53	50
Shore A (topp), måling 3	49	41	57	45,5
Shore A (topp), snitt	47	44	54	48
Standardavvik	1,7	5,4	2,2	2,0

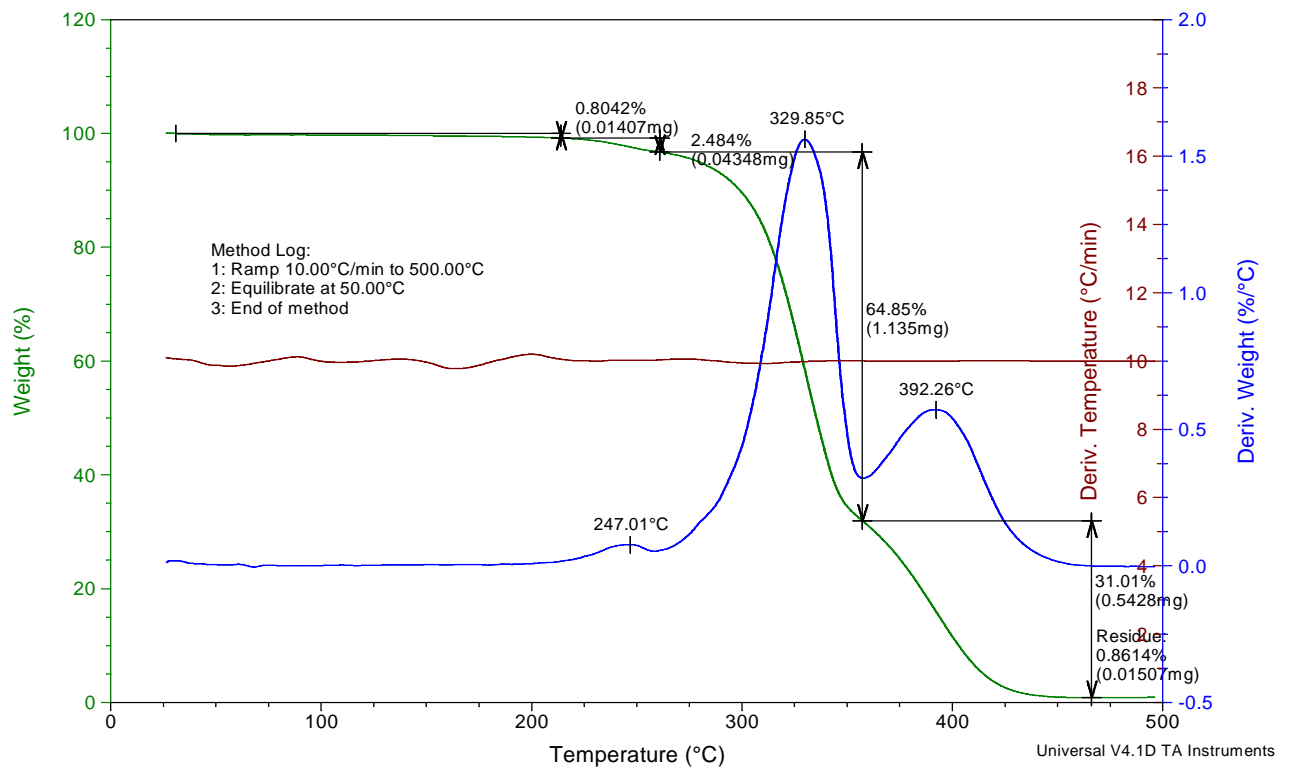
Forøvrig var det noen små luftbobler i prøvene etter herding. En lærdom av dette er at det i senere forsøk vil være en fordel å evakuere prøvene før de settes til herding. Det vil bli gjort i senere arbeider (4)

### 3.3 Termogravimetrisk analyse (TGA)

TGA-kurver for prøve G4 (2 paralleller) er vist i Figur 11 og Figur 12. Man ser at det ikke skjer noen vektendring før nærmere 250°C. Her har man et akkumulert massetap på ca 2% med en temperatur for maksimalverdi for den temperaturderiverte av massen ( $dm/dT$ ) på 245°C. Deretter har prøven et nesten fullstendig vekttap fra ca 270°C til ca 430°C. Dette vekttapet ser ut til å foregå i to trinn. Det ble beregnet fra kurvene at det første stod for et totalt massetap på 65% og hadde en temperatur for maksimalverdien av  $dm/dT$  på ca 345°C. Det andre massetapet hadde en tilsvarende temperatur på 394°C og stod for 30% av det totale massetapet. Ved en senere anledning vil det være interessant å finne ut hvilke dekomponeringsprodukter man har i de to trinnene hvor det er størst massetap. Dette kan i prinsippet gjøres ved å koble et massespektrometer eller IR-instrument til TGA-instrumentet.



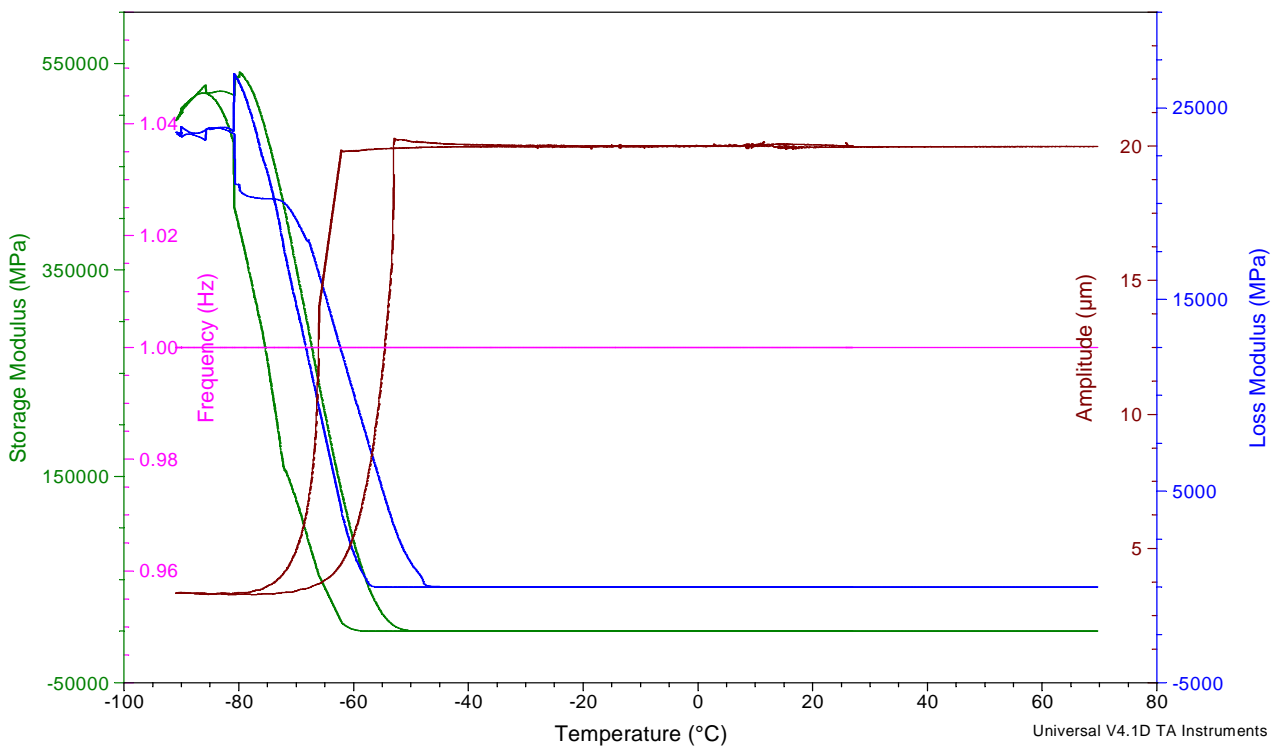
Figur 11. Termogravimetrisk analyse av G4. 1. parallell



Figur 12. Termogravimetrisk analyse av G4. 2. parallell

### 3.4 Dynamisk mekanisk analyse (DMA)

DMA-kurver for prøve G4 er vist i Figur 13. Kurver for både nedkjøling og oppvarming er vist på figuren. På grunn av at 1 K/min ikke er en lav nok temperaturrendringshastighet til at prøven har samme temperatur som prøvekammeret til enhver tid, så er kurvene for oppvarming og nedkjøling forskjøvet noe i forhold til hverandre. Kurvene for nedkjøling ligger til venstre for oppvarmingskurvene. For å bestemme  $T_g$  er det imidlertid helt i orden å ha en viss temperaturforskjell mellom kurvene, fordi tidligere resultater har vist at man får ganske gode verdier ved å ta gjennomsnittet av kurvene (3).  $T_g$  skal bestemmes ved å finne den temperatur som gir maksimalverdi for tapsmodulen. Uregelmessigheter på denne kurven i det laveste temperaturområdet, noe som antagelig skyldes uregelmessigheter i prøvens geometri, gjorde det imidlertid vanskelig å foreta en slik bestemmelse. Erfaringsmessig ligger likevel  $T_g$  også svært nær vendepunktet for lagringsmodulkurven, og dette var  $-73^\circ\text{C}$  (nedkjøling) og  $-68^\circ\text{C}$  (oppvarming). Det er derfor rimelig å anta at  $T_g$  for polymerblandingen lå rundt  $-70^\circ\text{C}$ .



Figur 13. DMA-opptak av G4 (kompresjon)

En annen observasjon man kan gjøre fra Figur 13 er at ved temperaturer rett over  $T_g$  og lavere så var prøven for stiv til at det var mulig å opprettholde en amplitude på  $20\ \mu\text{m}$ . I dette temperaturområdet ble amplituden bestemt av maksimalkraften man tillot instrumentet å arbeide med (10 N).

#### 4 KONKLUSJON/OPPSUMMERING

De viktigste resultatene av dette arbeidet kan sammenfattes punktvis:

- HTCE-polymermatriser herdet med god kvalitet. Dette er lovende for videre arbeider med dette polymersystemet, og det er pekt på tiltak som kan gjøres for å øke pot life.
- For de sammensetninger og herdeforhold som ble benyttet i dette arbeidet er antagelig pot life for kort med tanke på oppskalering og bruk i industrielle prosesser
- Herdingsreaksjonen ble funnet å være av pseudo 1. orden. Det ble ikke observert noen bireaksjoner som influerte på kinetikken.
- Herdet prøve var termisk stabil i nitrogenatmosfære opp til ca 250°C, men rett over denne temperaturen dekomponerte prøven i to trinn. Mesteparten av massetapet skjedde før temperaturen nådde 430°C.
- $T_g$  så ut til å ligge rundt -70°C, noe som kan vise seg å være gunstig for senere anvendelse ved lav temperatur.

**Litteratur**

- (1) Weyland, H.H., Jones, M.L., Blue, D.R. and Smith, A.O.: Propellant development for insensitive munitions: IM testing
- (2) Jones, M.L. and Tzeng, D.D. (2001): US Patent 6238499.
- (3) Knut Magne Hansen og Erik Unneberg (2004): Termogravimetrisk og dynamisk mekanisk analyse av polymermatriser, 2003/02654, Ugradert
- (4) Haugmo Ingvild Eide, Unneberg Erik (2006): Arbeider med HTCE, 06/02841, Ugradert