

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Chmielarka
pt. **”Badania nad otrzymywaniem i zastosowaniem
 α,ω -dihydroksypolibutadienu (HTPB) oraz jego pochodnych”**

Promotor: prof. dr hab. inż. Wincenty Skupiński

Słowa kluczowe: HTPB, α,ω -dihydroksypolibutadien, polimeryzacja 1,3-butadienu, pochodne HTPB

Polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi (HTPB), ze względu na właściwości wytworzonych z niego poliuretanów ma szerokie zastosowanie w przemyśle światowym. Jest cennym surowcem dla przemysłu zbrojeniowego – między innymi jako składnik heterogenicznych paliw raketowych, a także i przemysłu cywilnego – jako składnik klejów i powłok lakierniczych i innych.

W Polsce HTPB nie jest obecnie produkowany, a produkty oparte na tym polimerze są wytwarzane wyłącznie z importowanych surowców. Polski przemysł zbrojeniowy stosuje z powodzeniem HTPB do wytwarzania paliwa raketowego do przeciwpancernego pocisku kierowanego SPIKE i przeciwlotniczego pocisku PIORUN. Istnieją plany dalszego rozwoju produkcji paliw raketowych w polskim przemyśle zbrojeniowym. W fazie budowy prototypu i testów poligonowych jest dwustopniowa przeciwlotnicza rakietka BŁYSKAWICA. Obecne zapotrzebowanie zakładów zbrojeniowych na HTPB szacuje się na około 1000 kg rocznie. W Polsce przemysł cywilny ze względu na ograniczenia w handlu HTPB, wykorzystuje go do swoich produktów w ograniczonym zakresie. Wykorzystywany jest do produkcji klejów (między innymi stosowanych przy wytwarzaniu okien z szybami zespolonymi) i lepiszcz. Szacowane zapotrzebowanie na ten produkt w przypadku ogólnej dostępności będzie oscylowało na poziomie kilkuset ton rocznie. Taka ilość polibutadienu wynika z ciągle rozwijającego się rynku budowlanego. Zastosowanie produktów z bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi w niskich temperaturach jest uzasadnione w naszej strefie klimatycznej.

Celem pracy było opracowanie technologii oraz otrzymanie nowych gatunków HTPB. Kolejnym krokiem było rozszerzenie możliwości aplikacyjnych otrzymanego α,ω -dihydroksypolibutadienu poprzez badania syntezy jego pochodnych. Problemy z zaopatrzeniem krajowych, prywatnych przedsiębiorców oraz zakładów zbrojeniowych w ten polimer doprowadziły do rozpoczęcia własnych badań nad możliwością otrzymywania HTPB

w Polsce. Przeprowadzono szereg badań nad sposobami otrzymywania tego polimeru. Wynikiem tej pracy było wybudowanie w ramach Projektu Badań Stosowanych (PBS) nr 180743 instalacji do syntezy HTPB w skali wielkolaboratoryjnej. W pracy przedstawiono kolejne etapy badań nad otrzymywaniem polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi, będące podstawą do uzyskania finansowania prac w ramach PBS. Na podstawie tych badań opracowano dokumentację techniczną instalacji wielkolaboratoryjnej do otrzymywania HTPB. Szeroki zakres badań pozwolił określić warunki otrzymywania zarówno gatunków handlowych HTPB jak i własnych gatunków o symbolach 3P60 oraz 4P60C. Nowe gatunki otrzymano podczas badań prowadzonych na instalacji IChP o pojemności 1 dm³ oraz na już wybudowanej instalacji wielkolaboratoryjnej. Produkty końcowe oparte na HTPB 3P60 oraz 4P60C posiadają podobne właściwości jak te wykonane na bazie produktów handlowych, pomimo różnicy we właściwościach fizykochemicznych poszczególnych gatunków polimeru. Właściwości otrzymanych polimerów potwierdzono odpowiednimi atestami.

W części literaturowej przedstawiono charakterystykę produktów handlowych oraz ich możliwości aplikacyjne. Wskazano znane sposoby syntezy α,ω -dihydroksypolibutadienu i jego pochodnych oraz metody ich identyfikacji i analizy.

Prace własne rozpoczynają się rozdziałem opisującym syntezę HTPB w instalacji 1 dm³. Przedstawiono w nim aparaturę, materiały z jakiej została wykonana oraz kolejne etapy modyfikacji instalacji. Następnie opisano syntezę HTPB w instalacji 1 dm³ znanymi metodami ciągłą i periodyczną oraz opracowaną w IChP w Warszawie metodą półperiodyczną (otrzymany patent PL 224488). Wskazano sposób postępowania podczas rozdziału i oczyszczania produktu. Opisano próby odzysku nieprzereagowanego 1,3-butadienu oraz możliwość jego zawrotu i ponownego użycia w reakcji polimeryzacji. Przedstawiono schemat ideowy i Sankeya procesu otrzymywania HTPB. Opisano pojawiające się pytania i wątpliwości na etapie projektowania instalacji wielkolaboratoryjnej oraz sposób rozwiązania pojawiających się problemów. Następnie przedstawiono prace laboratoryjne związane z otrzymywaniem pochodnych HTPB. W kolejnej części pracy przedstawiono proces tworzenia oraz rozruchu instalacji wielkolaboratoryjnej 18 dm³ oraz jej poszczególne bloki w firmie Ecoin. Opisano warunki reakcji oraz charakterystykę HTPB otrzymanego w tej instalacji. Wskazano różnice w prowadzeniu reakcji między instalacją referencyjną 1 dm³ a instalacją wielkolaboratoryjną 18 dm³. Omówiono wyniki badań aplikacyjnych otrzymanego HTPB zarówno w instalacji 1 dm³ jak i instalacji wielkolaboratoryjnej.

Badania aplikacyjne otrzymanych produktów były wykonywane w niezależnych laboratoriach zewnętrznych.

W końcowej części pracy przedstawiono wnioski dotyczące syntezy oraz możliwości aplikacyjnych HTPB i jego pochodnych. Dokonano podsumowania metod syntezy HTPB, porównano właściwości otrzymanych nowych gatunków polimeru z produktami handlowymi. Potwierdzono możliwość zastosowania otrzymanych gatunków HTPB oraz jego pochodnych w produkowanych obecnie w polskim przemyśle formach użytkowych opartych na HTPB.