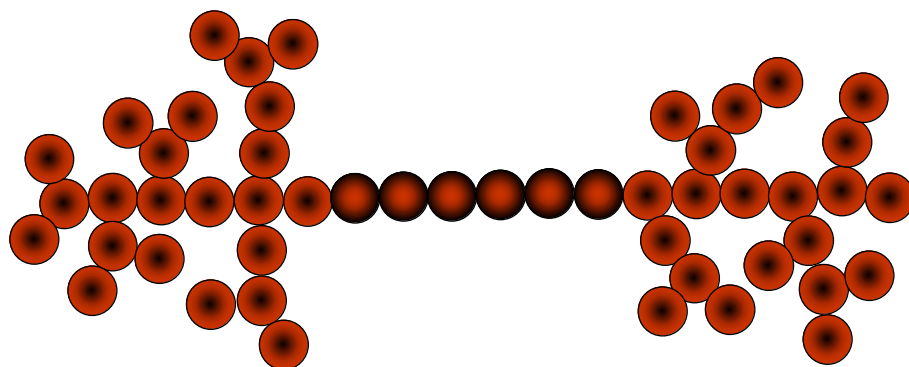


Elisabeth Bemm, Marie Borong och Marita Wanhatalo

Framställning av ETK-anpassade krut samt polymermatris för ADN-baserade krut



Elisabeth Bemm, Marie Borong och Marita Wanhatalo

Framställning av ETK-anpassade krut samt polymermatris för ADN-baserade krut

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba	Rapportnummer, ISRN FOI-R—0572--SE	Klassificering Underlagsrapport
	Forskningsområde 5. Bekämpning	
	Månad, år September 2002	Projektnummer E2005
	Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 51 VVS med styrda vapen	
Författare/redaktör Elisabeth Bemm, Marie Borong, Marita Wanhatalo	Projektledare Elisabeth Bemm	
	Godkänd av Henric Östmark	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning FM	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Framställning av ETK-anpassade krut samt polymermatris för ADN-baserade krut		
Sammanfattning (högst 200 ord) Rapporten beskriver arbete med framställning av ETK-anpassade krut, polymermatris för ADN-baserade krut samt snabbrinnande krut för användning som komponent i progressiva krut. I de ETK-anpassade kruten har HMX använts som oxidator och de energetiska polymererna GAP och polyNIMMO som bindemedel. 5 % kaliumnitrat har tillsatts för att öka den elektriska ledningsförmågan i flaman. Installerandet av en ny knåd har möjliggjort en ökning av fyllnadsgraden HMX från 55 till 65 %, vilket har gett ett krut med förbättrade egenskaper. Det är känt att ADN är inkompatibel med isocyanater som ingår i traditionella bindemedelssystem för framställning av kompositkrut. Termoplastiska elastomerer (TPE) har föreslagits som ett tänkbart alternativ. Försök har därför gjorts vid FOI med att framställa en energetisk TPE som är tänkt att användas tillsammans med ADN i kompositkrut. Synteser, analyser och karaktärisering av framställda energetiska termoplastiska elastomerer redovisas i rapporten.		
Nyckelord ETK, krut, HMX, polyNIMMO, GAP, ringöppningspolymerisation, ammoniumdinitramid, progressiva krut		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 28 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba	Report number, ISRN FOI-R—0572--SE	Report type Base data report
	Research area code 5. Combat	
	Month year September 2002	Project no. E2005
	Customers code 5. Commissioned Research	
	Sub area code 51 Weapons and Protection	
Author/s (editor/s) Elisabeth Bemm, Marie Borong, Marita Wanhatalo	Project manager Elisabeth Bemm	
	Approved by Henric Östmark	
	Sponsoring agency FM	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Preparation of propellants adapted for ETC and polymeric matrix for ADN-based propellants		
Abstract (not more than 200 words) Experiments have been performed with the aim to prepare propellants adapted for ETC, a polymeric matrix for ADN-based propellants and a propellant with a very high burn rate to be used as a component in progressively burning propellants. The propellants adapted for ETC are based on the energetic polymers GAP and polyNIMMO with HMX used as oxidiser. To increase the electric conductivity in the flame, 5 % potassium nitrate was added. Installation of new equipment for processing the casting have made possible an increase in percentage of HMX from 55 to 65 % in the compositions, which resulted in a propellant with improved properties. It is known that ADN is incompatible with isocyanates that is included in traditional binder systems for preparation of composite propellants. Thermoplastic elastomers (TPE) have been proposed as a conceivable alternative. Attempts have therefore been made on FOI of preparing an energetic TPE to be used together with ADN in composite propellants. Syntheses, analyses and characterizations of energetic thermoplastic elastomers prepared are reported on.		
Keywords ETC, propellants, HMX, polyNIMMO, GAP, ring-opening polymerization, ammonium dinitramide, progressivity		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 28 p.	
	Price acc. to pricelist	

Innehåll

1	Inledning	5
2	Framställning av ETK-anpassade krut	6
2.1	<i>Använda material</i>	6
2.2	<i>Syntes</i>	6
2.3	<i>Brinnhastighetsmätningar</i>	8
3	Framställning av polymermatris för ADN-baserade krut	9
3.1	<i>Redovisning av några olika typer av polymera system</i>	11
3.1.1	Dendritiska polymerer	11
3.1.2	Hyperförgrenade polyoxetaner	12
3.1.3	Polymerisation av 3-etyl-3-(hydroxymetyl)oxetan (TMPO)	12
3.1.4	Sampolymerer och polymera blandningar	12
3.2	<i>Synteser</i>	14
3.2.1	Använda material	14
3.2.2	Blandningar av polyNIMMO och polyTMPO	14
3.2.3	Ringöppningspolymerisation, ROP, av TMPO i närvaro av polyNIMMO	15
3.2.4	Modifiering av hydroxyländgrupperna med pentafluorobenzyl klorid (PFBC)	16
3.3	<i>Analys och karaktärisering av syntetiserade produkter</i>	16
3.3.1	Analysmetoder	16
3.3.2	Karaktärisering av ROP-produkter	17
3.3.3	Termisk analys	18
3.3.4	Molekylviktsbestämning	18
3.3.5	Mekaniska egenskaper	19
3.3.6	Kompatibilitetsmätningar	23
4	Progressiva krut	23
5	Slutsatser	25
5.1	<i>Framställning av ETK-anpassade krut</i>	25
5.2	<i>Framställning av polymermatris för ADN-baserade krut</i>	25
6	Förslag till fortsatt arbete	26
6.1	<i>Framställning av ETK-anpassade krut</i>	26
6.2	<i>Framställning av polymermatris för ADN-baserade krut</i>	26
7	Referenser	27

1 Inledning

Syftet med arbetet som redovisas i denna rapport är att framställa krut anpassade för ETK (elektrotermisk kemisk utskjutning) [1] samt att förbättra och vidareutveckla kompositioner för kanonkrut med låg känslighet (LOVA-krut) och hög prestanda för konventionell utskjutning.

ETK innebär att den kemiska energin från krutförbränning är den huvudsakliga energikällan för acceleration av projektilen ur eldröret medan en betydligt mindre mängd elektrisk energi används för att påverka hur och när denna energi frigörs. Avsikten med tekniken är att förbättra prestandan för befintliga konventionella eldrörsvapen genom att påverka krutets initiering, förbränning och/eller temperaturkänslighet. För att öka förståelsen för hur krutförbränningen påverkas av tillförsel av elektrisk energi görs på FOI experiment i sluten bomb (ETK-bomb) [2-3]. Kunskap om denna process är nödvändig för att kunna utnyttja tillförd elektrisk energi på ett optimalt sätt i olika ETK-koncept. Det är också viktigt att studera betydelsen av krutets sammansättning och olika egenskaper för att kunna förstå och påverka återkopplingen av elektrisk energi till det oförbrända krutet. Ett antal krut med olika sammansättningar har därför framställts för att testas i ETK-experiment [3].

För både konventionell utskjutning och ETK är krutets egenskaper av stor betydelse för kanonprestandan. Konventionellt kanonkrut baseras idag främst på nitrocellulosa (NC) och nitroglycerin. Nitrocellulosa har dock en rad nackdelar varav kanske den främsta är dess dåliga termiska stabilitet som resulterar i autokatalytisk nedbrytning redan vid relativt låga temperaturer. Stabilisatorer som hämmar denna process tillsätts därför men eftersom stabilisatorerna kontinuerligt förbrukas kan dess halt bli för låg och därmed självantändning vid lagring av krutet uppkomma. Det är därför viktigt att försöka ersätta dessa krut med termiskt stabilare sammansättningar som t ex kompositkrut. I kompositkrut används ofta nitraminer som RDX och HMX som oxidatorer [4]. Dessa ger tillsammans med polymerer som bindemedel ett krut med mycket låg känslighet (LOVA krut), samtidigt som prestandan blir jämförbar med konventionella kanonkrut [5]. För att öka energiinnehållet hos krutet kan energetiska mjukgörare tillsättas och för ytterligare förbättring kan en kraftfullare oxidator eller en energetisk polymer användas. Användandet av energetiska polymerer som polyNIMMO [6-8] eller GAP [9-11] gör att lägre halter oxidator krävs för bibehållen prestanda, vilket också ger ett krut med låg känslighet och bättre mekaniska egenskaper. Alltför hög halt oxidator leder till dålig vidhäftning till bindemedlet och hög viskositet hos blandningen, vilket ger problem vid gjutningen av krutet. Det är också viktigt att bindemedlet är elastiskt i hela det önskade temperaturintervallet, (ofta -40 till +60°C). GAP och polyNIMMO är två energetiska polymerer som rönt stort intresse för användning i formuleringar och många studier har genomförts. GAP har högre energiinnehåll än polyNIMMO men pga. den höga kvävehalten ger GAP reaktionsprodukter med högre medelmolekylvikt och därmed sämre energiöverföring. En annan nackdel med GAP är att den är dyrare att framställa samt mer komplicerad att handha och transportera pga. sin 1.3 C ONU 0477 klassificering. PolyNIMMO är däremot ej klassat som explosivämne.

Ammoniumdinitramid, ADN, är ett explosivämne som rönt stort intresse över hela världen på grund av sitt höga energiinnehåll samt det faktum att den ej lämnar röksignatur och dessutom inte innehåller några miljöfarliga halogener. Tyvärr har ADN visat sig vara inkompatibel med isocyanater, vilka ingår i de traditionella bindemedelssystem som används för att tvärbinda polymeren till en elastisk matris. Termoplastiska elastomerer, TPE, är ett tänkbart alternativ till de traditionella bindemedelssystemen. Icke-energetiska TPE har tidigare använts till-

sammans med olika explosivämnen. Ett sätt att tillföra mer energi till blandningen vore användandet av energetiska TPE:er. Några få energetiska termoplastiska elastomerer har framställts eller är under utveckling. Senare delen av denna rapport sammanfattar ett examensarbete som utförts i samarbete mellan FOI och Kungliga Tekniska Högskolan rörande framställandet av en energetisk termoplastisk elastomer tänkt att användas tillsammans med ADN.

2 Framställning av ETK-anpassade krut

I det ETK-koncept som för närvarande provas på FOI, leds elektrisk ström genom flamman som värms upp genom resistiv upphettning [3]. Delar av denna värmeenergi överförs till det oförbrända krutet, vilket leder till en snabbare förbränning, d v s högre brinnhastighet. För att kunna leda ström genom flamman krävs att den är elektriskt ledande och innehåller en stor mängd fria laddningsbärare. Antalet fria laddningsbärare ökar med ökande flamtemperatur. Aluminium är en traditionell kruttillsats för att erhålla en förhöjd flamtemperatur men har tyvärr den nackdelen att den ger ett alltför stort slitage av eldröret för att vara praktiskt användbar som tillsats i kanonkrut. Vi har därför valt att istället dopa kruten med lättjoniserade alkalimetallföreningar (här KNO_3) för att öka tätheten av fria elektroner i flamman [2,12]. Eftersom elektroner har en högre mobilitet än joner, ger de ett större bidrag till flammans konduktivitet.

2.1 Använda material

- PolyNIMMO, Poly(3-nitratometyl-3-metyl oxetan), difunktionell, (ICI Explosives, UK).
- PolyNIMMO, Poly(3-nitratometyl-3-metyl oxetan), trifunktionell, (ICI Explosives, UK).
- GAP, Poly(glycidyl azid), (SNPE, Frankrike).
- Bu-NENA, N-n-butyl-N-(2-nitrosoetyl)nitramin, (DYNO Industrier ASA, Norge).
- DOS, Bis(2-etylhexyl)sebacate, tech. 90%, (Sigma-Aldrich, Sverige).
- DNEB, Dinitroetylbenzen, (FOI).
- H_{12} MDI (Desmodur-W), 4,4'-dicyklohexylmetan diisocyanat, (Bayer, Tyskland).
- DBTDL, dibutyltendilaurat, (Merck, Tyskland).
- TMP, Trimetylolpropan, (Perstorp, Sverige).
- KNO_3 , Kaliumnitrat, (Merck, Tyskland).

Dessutom användes ADN med kornstorlekar mellan 75 till 200 μm och två olika storleksfraktioner på HMX. De recept som använts vid de olika formuleringarna ses i tabell 1,2 och 3.

2.2 Syntes

Vid formulering är viskositeten en begränsande faktor för hur hög halt av oxidationsmedel som går att blanda med bindemedlet. Om viskositeten för systemet blir hög, kan det också vara svårt att blanda de ingående ingredienserna till en homogen massa. Både HMX-krut baserade på de energetiska polymererna GAP och polyNIMMO samt traditionella NC-krut, har testats i ETK-experiment vid FOI [3]. I NC-kruten misstänks kaliumnitraten ha inblandats inhomogent i krutmatrisen, vilket resulterar i att ledningsförmågan i flamman blir lägre än förväntat. Tidigare kunde HMX-kruten endast framställas med en fyllnadsgrad av oktogen på maximalt 55 %, vilket gav både för låg prestanda och elektrisk ledningsförmåga i flamman. Vid FOI Grindsjön har under hösten 2001 en 1 liters knåd installerats (se figur 1) som har gjort det möjligt att öka halten oktogen i krutsammansättningen från 55 till 65 %.



Figur 1. 1 liters IKA-knåd.

Knåden arbetar under vakuum, vilket minskar mängden luftbubblor i gjutmassan. Användandet av olika kornstorlekar på explosivämnet underlättar tätpackning vilket också bidragit till möjligheten att halten oxidator. De olika krutsammansättningar som har framställts för EMBLA-bombsmätningar och ETK-experiment ses i Tabell 1, 2 och 3.

Tabell 1. Sammansättning hos HMX/GAP/ KNO_3 krut.

Komponent	Mängd (vikts%)
HMX (stor fraktion, 74-168 μm)	35.0
HMX (liten fraktion, < 44 μm)	30.0
KNO_3	5.0
GAP S92	26.0
TMP	0.26
DOS	0.26
H_{12}MDI	3.45
DBTDL	0.03

Tabell 2. Sammansättning hos HMX/PolyNIMMO/ KNO_3 krut.

Komponent	Mängd (vikts%)
HMX (stor fraktion, 74-168 μm)	35.0
HMX (liten fraktion, < 44 μm)	30.0
KNO_3	5.0
PolyNIMMO PP910	10.78
PolyNIMMO PP920	10.78
Butyl-NENA	5.39
H_{12}MDI	2.98
DBTDL	0.06

Tabell 3. Sammansättning hos ADN/polyNIMMO/ KNO_3 krut.

Komponent	Mängd (vikts%)
ADN (storlekar mellan 75-200 μm)	61.3
KNO_3	2.93
PolyNIMMO PP910	12.86
PolyNIMMO PP920	12.86
DNEB	6.43
H_{12} MDI	3.56
DBTDL	0.082

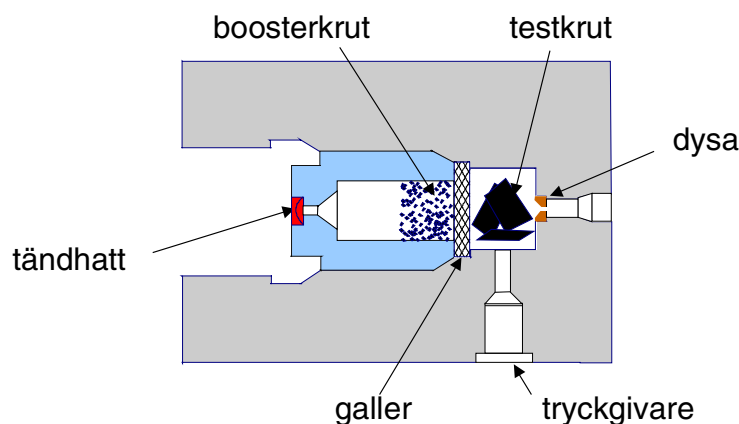
De problem som uppstått vid gjutningen är dels luftbubblor i materialet men kanske främst att lyckas få helt jämntjocka krutplattor med släta ytor, vilket är nödvändigt för att kunna utföra brinnhastighetsmätningar och ETK-experiment.

En ökning av halten oktogen från 55 till 65 % förväntas ge en avsevärd förbättring av krutets prestanda och flammans elektriska ledningsförmåga. Termokemiberäkningar för formuleringar med 5 % KNO_3 har visat att då GAP används som bindemedel ökar prestandan med 12 % och konduktiviteten i flaman ökar från 0.026 till 0.42 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ [3]. Motsvarande siffror då polyNIMMO använts som bindemedel är 14 % respektive 0.015 till 0.19 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

Om HMX byts ut mot ADN i kruten ovan förväntas prestandan öka avsevärt [13]. I väntan på att lämpliga bindemedel tagits fram som är kompatibla med ADN, har därför formuleringar av polyNIMMO/ADN-krut gjorts. Vid gjutningen av polyNIMMO/ADN-krutet användes ADN, prillad vid FOI, med blandade storlekar mellan 75-200 μm . På grund av blandningens höga viskositet kunde dock endast 3 vikts% KNO_3 blandas i polyNIMMO/ADN-krutet. Den härda slutprodukten hade en svampartad konsistens och var full med luftbubblor. Brinnhastighetsmätningar har gjorts men eftersom brinnytan var svårdefinierbar på grund av den mycket porösa konsistensen var det svårt att dra någon slutsats av mätningarna.

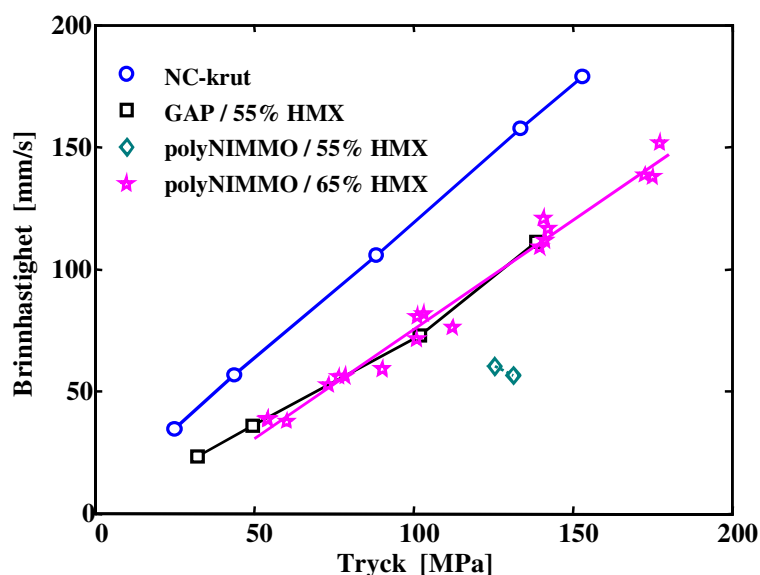
2.3 Brinnhastighetsmätningar

Brinnhastighetsmätningar för de ETK-anpassade kruten som framställts har bestämts genom provbränningar i EMBLA-bomben [14] (se figur 2).



Figur 2. Kanonkruts brinnhastighet kan bestämmas experimentellt i EMBLA-bomben.

Krutprovet som skall testas placeras i en liten förbränningskammare och förbränningsgaserna från tändkrut och krutprov leds ut från kammaren genom en liten dysa. Genom att variera mängden tändkrut erhålls ett lämpligt tryck i kammaren. Brinnhastigheten beräknas från uppmätta värden på brinntid och brinnsträcka för krutprovet.

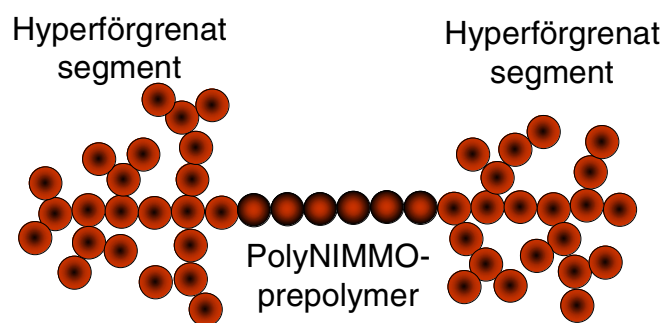


Figur 3. Uppmätta brinnhastigheter i EMBLA-bomben för de ETK-anpassade kruten. I alla kruten är kaliumnitrattillsatsen 5%.

Resultaten från EMBLA-bombsmätningarna visas i figur 3. I alla kruten som testats har 5% kaliumnitrat tillsatts. Brinnegenskaperna är fortfarande bäst för NC-krutet men brinnhastigheten har ökat avsevärt för krutet med polyNIMMO som bindemedel då halten HMX ökats från 55 till 65%. Brinnhastigheten för krut med en fyllnadsgrad av HMX på 65 % och GAP som bindemedel har inte kunnat uppmätas eftersom krutplattorna för dessa krut ännu inte har kunnat göras tillräckligt jämntjocka. HMX-kruten med den högre halten av HMX kommer att testas i ETK-experiment och resultaten kommer att presenteras i en senare rapport.

3 Framställning av polymermatris för ADN-baserade krut

Syftet med detta arbete har varit att modifiera den energetiska polymeren polyNIMMO med hyperförgrenade polyetrar för att erhålla en termoplastisk elastomer (Figur 4). Denna termoplastiska elastomer (TPE) är sedan tänkt att utgöra bindemedel i ett ADN-baserat kompositkrut.



Figur 4. Schematisk bild av en blocksampolymer mellan energetiska och hyperförgrenade polymerer.

Vid användandet av icke-energetiska polymerer (t ex HTPB) som bindemedel i kompositkrut, krävs höga halter av oxidationsmedel för att uppnå hög verkningsgrad. Hög halt oxidationsmedel ger hög viskositet hos blandningen och därmed problem vid gjutningen av krutet. Det leder även till sämre mekaniska egenskaper hos krutet eftersom tillräcklig vidhäftning mellan bindemedel och oxidationsmedel ej uppnås. Genom användandet av energetiska bindemedel (t ex polyNIMMO) eller mjukgörare kan andelen tillsatt oxidationsmedel minska och därmed undviks dessa problem.

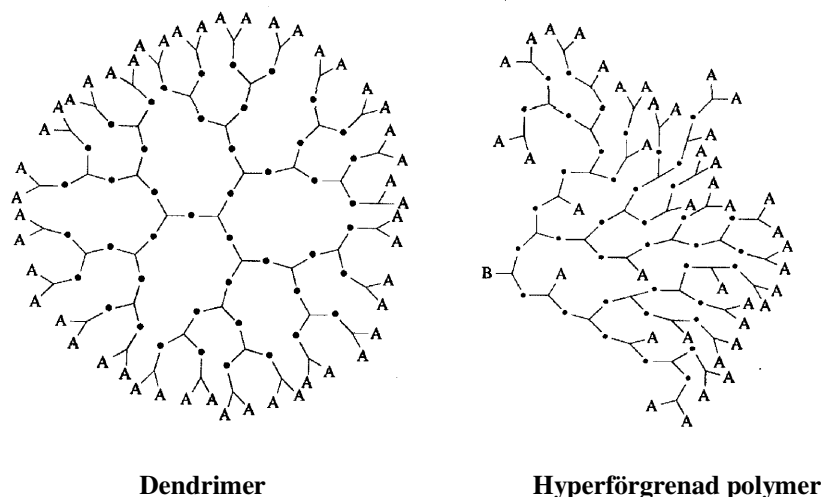
Det ställs en del krav på det bindemedelssystem som ska användas tillsammans med ADN. Viktigast är att alla ingående komponenter är kompatibla och icke-toxiska. För att krutet ska kunna gjutas ska polymeren antingen vara flytande vid rumstemperatur, löslig i lämpligt lösningsmedel eller smältbart under 90° C (ADN har en smältpunkt på 92° C). För att undvika sprickbildning i krutet krävs att polymeren uppträder elastiskt i temperaturintervallet -40° C till 60° C.

Genom att tvärbindningen av polymererna sker i närvaro av explosivämnet, fås en elastisk matris som ökar lagringsstabiliteten hos krutet. Efter tvärbindningen av molekyllkedjorna är materialet dock inte smältbart längre och ej återvinningsbart. ADN har också visat sig vara inkompatibelt med många av de härdningssystem som krävs för att tvärbinda gummimaterial. Däremot har studier visat att ADN ej reagerar med termoplastiska elastomerer. Termoplastiska elastomerer har liknande egenskaper som tvärbundna gummimaterial men saknar däremot kemiska tvärbindningar i materialet. TPE består av ett elastiskt och ett kristallint block som båda bidrar till dess egenskaper och där de mjuka blocken ger materialet dess elastiska egenskaper. De styva blocken möjliggör tätpackning vilket gör att exempelvis vätebindningar och dipolbindningar kan bildas mellan molekyllkedjorna och därmed hålla ihop materialet. Vid låga temperaturer beter sig materialet elastiskt men vid förhöjd temperatur kan materialet smältas och bearbetas. När det bearbetade materialet sedan kyls återfår det sina gummiliknande egenskaper. Det som gör TPE intressant som bindemedelssystem i drivämnen är alltså att TPE kan lösas upp i lösningsmedel, smältas vid relativt låga temperaturer, återvinnas och har en obegränsad "pot-life" (den tid man har på sig för gjutning).

3.1 Redovisning av några olika typer av polymera system

3.1.1 Dendritiska polymerer

Dendritiska polymerer är hyperförgrenade makromolekyler syntetiserade från A_xB monomerer ($x \geq 2$) där A och B är två olika reaktiva grupper. De dendritiska polymererna kan delas in i två olika grupper, dendrimerer och hyperförgrenade polymerer. Båda grupperna karaktäriseras av hyperförgrenade strukturer och ett stort antal ändgrupper (Figur 5).



Figur 5. Schematisk bild av en dendrimer och en hyperförgrenad polymer.

En skillnad mellan dendrimerer och hyperförgrenade molekyler ligger i deras molekyllära struktur. Dendrimerer är mycket symmetriska och har alla funktionella grupper lokaliserade på ytan av molekylen [15]. Hyperförgrenade polymerer är inte lika perfekt förgrenade utan innehåller även linjära enheter vilka introducerar irregulariteter i molekylen. Hyperförgrenade polymerer kan ses som ett mellanting mellan perfekt förgrenade dendrimerer och linjära polymerer och, som en följd av att den ej är perfekt förgrenad, finns en distribution av funktionella grupper inom de hyperförgrenade molekylerna [16].

Både dendrimerer och hyperförgrenade polymerer har ett stort antal reaktiva ändgrupper som påverkar både dess termiska och fysikaliska egenskaper. Den termiska stabiliteten är relaterad till den kemiska strukturen på samma sätt som för linjära polymerer. Glasomvandlings-temperaturen, T_g , är beroende av typ av ändgrupp och dess polaritet. Ökad polaritet hos ändgrupperna leder till ökad T_g . Även polariteten hos de repeterande enheterna påverkar T_g . Förgreningar har däremot ingen uttalad inverkan [17].

Dendritiska molekyler visar ökad löslighet och lägre viskositet både i lösning och i smält tillstånd jämfört med sina linjära analoger [16]. Den ökade lösligheten hos de dendritiska molekylerna beror på det stora antalet ändgrupper som ingår i molekylen. Orsaken till den lägre viskositeten är att molekylerna ej kan trassla in sig i varandra på samma sätt som de linjära molekylerna kan. Avsaknaden av intrasslingar leder till försämrade mekaniska egenskaper och spröda polymerer.

Syntesen av dendrimerer utförs stegvis och kräver även en rad mellansteg i form av upprening odyl. Detta gör produktionen dyr. Hyperförgrenade polymerer syntetiseras däremot i ett steg vilket gör dem kommersiellt intressanta. Ett antal olika hyperförgrenade polymerer har

framställt genom åren; polyesterar, polyfenylener, polyamider, polyuretaner, polyetrar och polykarbonater [16]. Flera olika syntesmetoder är möjliga såsom kondensations-, additions- och ringöppningspolymerisation (ROP). I detta arbete kommer ringöppningspolymerisation att användas.

Vanligtvis produceras hyperförgrenade polymerer genom kondensationspolymerisation av A_xB monomerer. Ringöppningspolymerisation har dock fördelen att den ej medför någon kondensationsprodukt, vilket är fördelaktigt eftersom hög molekylvikt då kan uppnås utan att driva reaktionen till extremt hög omsättning [18]. En annan fördel är att volymkrympningen under polymerisationen är låg [19]. Krympning kan orsaka interna spänningar vilka i sin tur kan orsaka mikroskopiska hålrum och sprickor i polymermaterialet. En mängd olika monomerer har syntetiserats genom ROP för att ge hyperförgrenade polymerer. Några exempel är 4-(2-hydroxyetyl)- ϵ -kaprolakton [20-21], glycidol [22], och cykliska etrar [19].

3.1.2 Hyperförgrenade polyoxetaner

Oxetaner är cykliska etrar som består av 4-ringar. De skiljer sig från oxiraner, som består av 3-ringar, genom att de ej reagerar lika lätt. Till skillnad från oxiraner som polymeriseras både genom anjon- och katjonmekanism, så reagerar oxetaner bara genom katjonmekanism [23]. Beroende på backbite-reaktioner i några av de växande oligomererna fås ofta biprodukter vid ROP av oxetanmonomerer och som följd av det innehåller polyoxetaner en liten mängd lågmolekylära cykliska etrar.

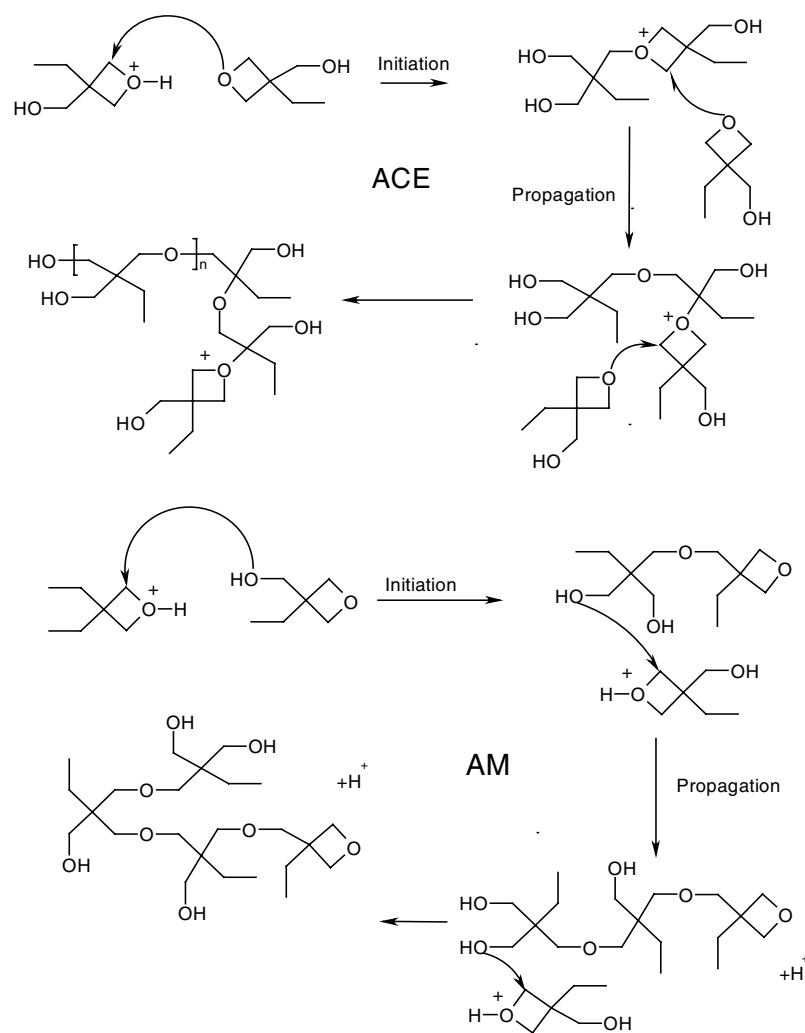
3.1.3 Polymerisation av 3-etyl-3-(hydroxymetyl)oxetan (TMPO)

Eftersom både hydroxylsyret och ringsyret i monomeren kan agera som nukleofil kan polymerisationen av TMPO ske genom två olika mekanismer; den aktiverade kedjeändsmekanismen (ACE) och den aktiverade monomermekanismen (AM) eller båda samtidigt [24]. I ACE kan den växande tertiära oxoniumjonen reagera med valfritt oxetansyre i systemet. I AM kan den protonerade oxetanringen, antingen i en monomer eller i en växande oligomer, reagera med valfri hydroxylgrupp i systemet (Figur 6).

Om polymerisationen uteslutande sker genom ACE mekanism, erhålls en linjär polymer och om polymerisationen istället sker genom AM mekanismen erhålls en dendritisk struktur [25]. Hult et al. [17] visade att varken val av initiator eller reaktionstemperatur under polymerisationen har någon effekt på uppbyggnaden av strukturen, viktigt däremot är omsättningen av monomerer. En låg omsättning av monomerer ger upphov till en nästan linjär polymer medan en hög omsättning ger en hyperförgrenad molekyl.

3.1.4 Sampolymerer och polymera blandningar

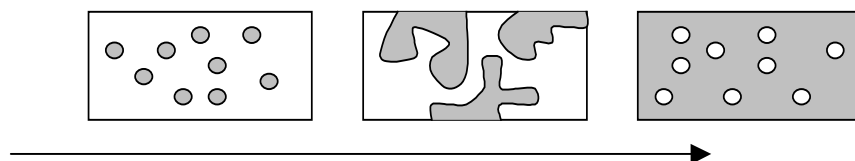
Två eller flera olika monomertyper kan polymeriseras till en sampolymer. Typen av sampolymer beror av hur monomererna är bundna till varandra. Om monomererna varierar i korta sekvenser kan de vara slumpmässiga, periodiska eller alternerande sampolymerer. Om monomererna istället alterneras över långa sekvenser kan de vara block- eller ympsampolymerer. Fördelen med sampolymerisation är att det möjliggör en inbyggd modifiering av de kemiska, mekaniska och fysikaliska egenskaperna hos polymeren.



Figur 6. Aktiverad kedjemekanism (ACE) och aktiverad monomer mekanism (AM).

En polymerblandning är en kombination av strukturellt olika polymera beståndsdelar [26]. Kombinationen kan antingen vara en fysikalisk blandning (en blandning av olika polymerer eller polymera nätverk) eller kovalent bundna polymerkedjor (sampolymerer). Huvudsyftet med att blanda olika polymerer är att förbättra egenskaperna hos den färdiga produkten. Polymera blandningar kan vara blandbara eller icke-blandbara varav endast ett fåtal polymera system är blandbara. I icke blandbara system fås en fassetparation mellan de två polymera komponenterna. På grund av hög viskositet hos systemet kan inte de två komponenterna flyta relativt varandra och separera till två skilda fraktioner (jmf. olja och vatten). Istället kan separerade områden observeras, områden av de två polymera systemen som hålls ihop genom växelverkan mellan ytorna.

Morfologin hos en polymerblandning beror av den relativa mängden av de två polymererna. Den kan sträcka sig från sfäriska partiklar av den ena polymera komponenten i en kontinuerlig fas av den andre, till en samkontinuerlig fas och slutligen en omvänd fas av sfärer i en kontinuerlig fas (Figur 7).



Figur 7. Relative amount of polymer B (grey) in an immiscible blend of polymer A (white).

Ett sätt att bestämma om en polymerblandning är blandbar eller icke-blandbar är att mäta T_g för systemet. I ett blandbart system finns bara ett T_g -värde som kommer att ligga mellan T_g för de två homopolymererna, enligt Fox ekvation:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{g,A}} + \frac{W_B}{T_{g,B}}$$

där W anger viktsfraktionen för de två ingående komponenterna. Om polymererna är icke-blandbara kommer det istället att finnas två T_g , en för varje fas. Ett annat sätt att analysera morfologin hos en blandning är med hjälp av mikroskop.

3.2 Synteser

Nedan följer en sammanfattning av de synteser som gjorts. För en mer utförlig beskrivning hänvisas till referens 27.

3.2.1 Använda material

Poly(3-nitrometyl-3-metyl)oxetan (polyNIMMO) med en hydroxyfunktionalitet på 3 erhöles från Nobel Enterprises, UK. 3-etyl-3-hydroxymetyloxetan (TMPO) erhöles från Perstorp AB, Sverige.

3.2.2 Blandningar av polyNIMMO och polyTMPO

Blandningar vid olika viktsförhållanden av polyNIMMO och polyTMPO gjordes som fysikaliska blandningar samt genom syntetisering (Tabell 4 och 5). De erhållna produkterna från de två metoderna hade utseende av svullna hydrogeler respektive vitt pulver.

Tabell 4. Tillverkade fysikaliska blandningar.*

Blandning PN/PT (viktsförhållande)	Produkt namn	polyNIMMO (g:mmol rep.enhet)	PolyTMPO (g:mmol rep. enhet)
1:1	B11	0.51: 3.46	0.51: 4.39
1:2	B12	0.33: 2.26	0.66: 5.65
1:3	B13	0.25: 1.72	0.76: 6.52
2:1	B21	0.66: 4.49	0.33: 2.85
3:1	B31	0.75: 5.11	0.26: 2.20

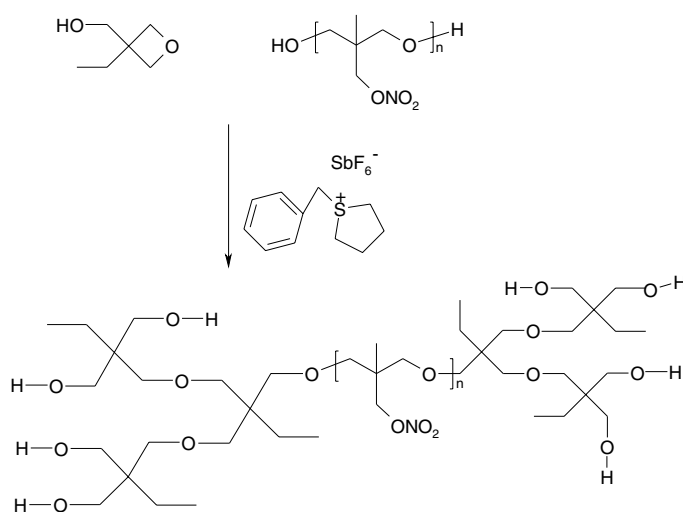
*Blandningarna blev ej helt klara, vilket indikerar att polymererna ej var helt lösliga i lösningsmedlet.

Tabell 5. Blandningar tillverkade genom syntetisering.

Blandning PN/PT (viktsförhållande)	Produkt namn	polyNIMMO (g:mmol: rep.enhet)	PolyTMPO (g:mmol: rep.enhet)	Utbyte (%)
1:3	BS13	1.70: 11.56	5.10: 43.97	85.2
1:5	BS15	0.61: 4.15	3.01: 25.95	81.8

3.2.3 Ringöppningspolymerisation, ROP, av TMPO i närvaro av polyNIMMO

Syftet med ROP var att syntetisera TMPO-block-NIMMO-block-TMPO polymerer genom katjonspolymerisation (Figur 8).



Figur 8. Katjonisk ringöppningspolymerisation av TMPO i närvaro av polyNIMMO

Synteserna utfördes vid olika viktsförhållanden av TMPO och polyNIMMO i närvaro av BTSSbF_6 som initiator. Vid alla dessa synteser blev viskositeten hög i reaktionsblandningen efter 0.5-1 timme, vilket ledde till låg mobilitet i systemet. Vid dessa synteser är andelen hydroxylgrupper i polyNIMMO få i jämförelse med antalet hydroxylgrupper i TMPO och i de växande oligomererna. Detta betyder att chansen för polyNIMMO grupperna att reagera är väldigt låg. Det har visats att en hög koncentration av monomerer ger företrädesvis monomer propagering till de växande oligomererna [17]. Detta betyder att när väl omsättningen av TMPO är tillräckligt hög för att polyNIMMO ska börja reagera, motverkas detta troligtvis till en viss grad av viskositeten i systemet.

För att öka sannolikheten för reaktion mellan hydroxylgrupperna på polyNIMMO och monomerer eller de växande molekylerna tillsattes TMPO monomer och initiatorn droppvis i några synteser. Vid båda dessa synteser gjordes försök med olika viktsförhållanden mellan TMPO och polyNIMMO och alla produkter erhöles i form av vita pulver (Tabell 6).

Tabell 6. Erhållna produkter från ROP av TMPO i närvaro av polyNIMMO.

Förh. PN/PT (vikt)	Produkt namn	polyNIMMO (g:mmol rep.enhet)	TMPO (g:mmol)	BTSSbF ₆ (mg)	Reaktions Tid (timmar)	Reaktions temp. (°C)	Utbyte (%)
1:1	P111	1.97:13.40	1.93:16.9	4.83	5	100	61.7
2:1 ¹⁾	P211	5.13:34.90	2.56: 22.1	5.1	5	100	62.5
1:3 ²⁾	P13	1.98:13.47	6.01:51.5	12.2	-	160	-
1:3	P131	1.93:13.13	5.96:51.1	13.5	3.5	100	51.5
1:3	P132	2.01:13.67	6.04:51.8	12.1	5	100	69.2
1:3 ¹⁾	P133	1.55:10.54	4.65:40.1	9.30	5	100	70.5
1:3	P134	4.55:30.95	13.68:117.9	27.4	5	100	67.6
1:5	P151	1.05:7.14	5.00:42.9	11.0	5	100	48.4
1:5 ³⁾	P152	2.15:14.63	10.72:91.9	21.7	5	100	20.7
1:5	P153	1.03:7.01	5.14:44.1	10.1	5	100	65.6
1:5	P154	2.99:20.34	14.95:128.9	30.0	5	100	51.2
1:5 ¹⁾	P155	1.01:6.87	5.05:43.5	10.2	5	100	70.6

1) Annorlunda polymerisationsväg, TMPO och BTSSbF₆ blandades i glasvial och tillsattes dropvis till poly NIMMO under 15 minuter.

2) Vid denna temperatur minskade volymen på reaktionsblandningen och gasprodukter noterades, vilket indikerar termisk nedbrytning av startmaterialet. Reaktionen stoppades och inga analyser av produkten gjordes.

3) Produkten tvättades med både vatten och etylacetat.

3.2.4 Modifiering av hydroxyländgrupperna med pentafluorobenzyl klorid (PFBC)

För att kunna beräkna antalet hydroxylgrupper i produkterna gjordes följande antaganden: alla syntetiserade produkter består endast av polyTMPO och varje repeterande enhet i polyTMPO har bara en hydroxylgrupp. För modifiering av ren polyNIMMO användes $M_n=1300$ g/mol för att beräkna antalet hydroxylgrupper.

3.3 Analys och karaktärisering av syntetiserade produkter

En utförlig beskrivning av de analyser som utförts går att finna i referens 27. Nedan följer en kortare sammanfattning av de utförda analyserna.

3.3.1 Analysmetoder

¹H- och ¹³C-NMR mättes med en Bruker 400 MHz spektrometer med antingen CDCl₃ eller DMSO-d₆ som lösningsmedel. Lösningsmedlet användes som intern standard.

FT-IR spektra mättes med en Perkin Elmer spektrum 2000 utrustad med en Golden Gate diamant kristall från Grasseby Specac.

DSC (Differential Scanning Calorimetry) mätningar utfördes med en Mettler DSC 820. Uppvärmning och kylning skedde med en hastighet av 10°C/min. Experimenten utfördes i kvävgasatmosfär med ett kvävgasflöde på ca 80 ml/min. T_g uppmättes som inflektionspunkten på den exotermiska toppen i termogrammet och bestämdes under andra upphettningen.

Reologiska studier utfördes med en StressTech Melt HR från Reologica. Vid de körningar där temperaturen varierades hölls frekvens och skjuvspänning konstant på 1 Hz respektive 6kPa. Oscillerande spänningssvep utfördes vid både 5°C och 65°C och frekvensen hölls konstant vid 1 Hz vid båda temperaturerna. Även frekvenssvep gjordes vid både 5°C och 65°C och skjuvspänningen hölls konstant vid 6 kPa vid båda temperaturerna.

Två olika instrument användes för SEC (Size Exclusion Chromatography) analyser:

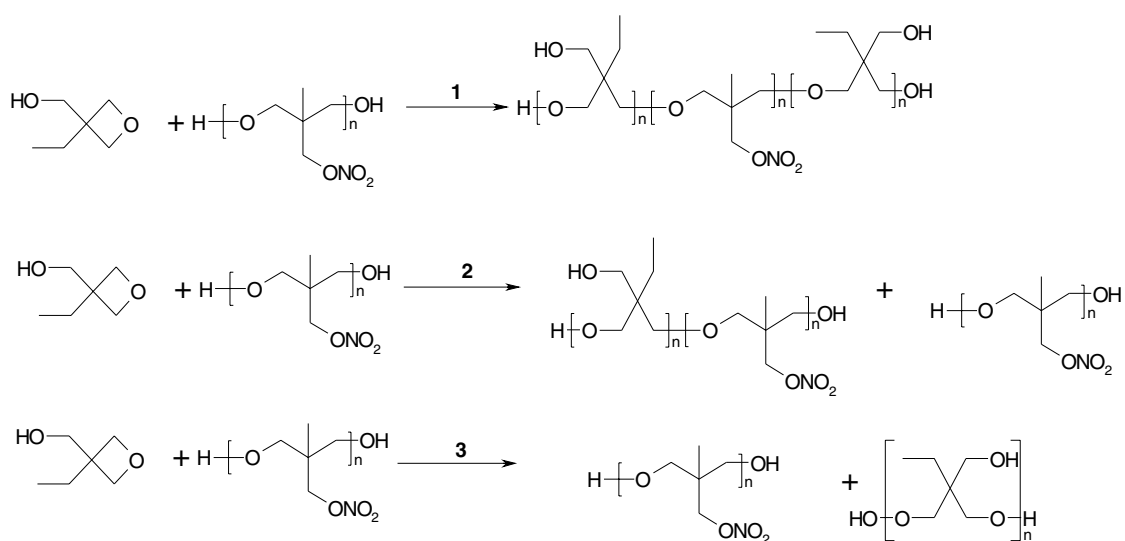
DMF-SEC analyser gjordes med en Waters 6000 pump, en PL-EDM 960 light scattering detector, en Waters Temperature Control Module och en Waters 717 Plus Autosampler. Alla experiment utfördes vid 70°C och DMF användes som lösningsmedel med en flödes hastighet av 1 ml/min. Som standard användes linjär polyetenglykol.

THF-SEC analyser utfördes med en Viscotek VE 1121 lösningsmedelspump, en Viscotek VE 7510 GPS Degasser, en Viscotek TDA Model 301 Triple Detector Array och Viscotek VE 5200 GPC Autosampler. Experimenten utfördes vid 35°C med THF som lösningsmedel med en flödes hastighet av 1 ml/min.

Studier av den kemiska kompatibiliteten utfördes med hjälp av en 2277 TAM Mikrokolorimeter från Thermometric AB, Sverige. Analyserna pågick under en vecka vid 65°C.

3.3.2 Karaktärisering av ROP-produkter

Olika produkter är möjliga vid ROP synteser, vilket kan ses i figur 9. De olika produkterna från ROP synteserna analyserades med NMR och FT-IR. Båda analysmetoderna visade på närvaron av båda polymererna i produkterna. Däremot kunde varken NMR- eller FT-IR spektrumet visa om produkterna består av kemiskt bundna polyTMPO och polyNIMMO eller bara en blandning av de två polymererna.



Figur 9. Möjliga produkter vid ROP av TMPO i närvaro av polyNIMMO. 1. TMPO-block-NIMMO produkt; 2. blandning av TMPO-block-NIMMO och ren polyNIMMO; 3. polyTMPO och polyNIMMO homopolymerer.

Genom att tvätta produkterna med etylacetat, som löser polyNIMMO men ej polyTMPO, visade det sig vid FT-IR analys att andelen polyNIMMO minskat i jämförelse med innan tvättningen. Detta indikerar dock att en viss del av polyNIMMO är kemiskt bunden till polyTMPO. Från FT-IR analyserna visade det sig att bara 10 vikts% av den tillsatta polyNIMMO under syntesen finns kvar i produkten efter tvätt med etylacetat. Vissa av

produkterna där droppvis tillsats av monomer/initiator gjordes uppvisar en högre mängd medan vissa visar på det motsatta.

Ytterligare bevis på kemisk bindning mellan polyTMPO och polyNIMMO undersöktes genom ^{13}C -NMR efter modifiering av hydroxylgrupper med PFBC (pentafluorobensylklorid). Den kvartenära kolatomen i polyNIMMO skulle då ge upphov till en splittring beroende på om den var bunden till polyTMPO eller modifierad. Resultaten från analyserna var ej samstämmiga varför ingen slutsats om huruvida polyNIMMO och polyTMPO är kemiskt bundna till varandra kunde dras från modifieringsreaktionen.

3.3.3 Termisk analys

Termiska analyser visade att alla blandningar, både syntetiserade och fysikaliska, hade två distinkta T_g . Den ena uppträder nära glasomvandlingstemperaturen för ren polyNIMMO medan den andra ligger nära polyTMPO:s glasomvandlingstemperatur (Tabell 7). Närvaron av två T_g indikerar att alla blandningar är fasseparerade.

Tabell 7. DSC resultat för de fysikaliska blandningarna.

Produkt	NIMMO	polyTMPO	B11	B12	B13	B21	B31	BS13	BS15
$T_{g,1}$ (°C)	-23	-	-21	-24	-21	-22	-23	-28	-29
$T_{g,2}$ (°C)	-	37	18	18	22	19	26	37	39

Produkterna som syntetiserades genom ROP studerades också med DSC. Resultatet kan ses i tabell 8. Som i fallet med de polymera blandningarna visar dessa produkter två T_g , vilket indikerar fasseparation även i dessa produkter. Detta överensstämmer väl med resultaten från FT-IR analyserna, vilka visade att alla produkter är blandningar av polyNIMMO-polyTMPO sampolymer och polyNIMMO.

Tabell 8. DSC resultat för P111, P131 och P151.

Produkt	P111	P131	P151	P133	P155
$T_{g,1}$ (°C)	-23	-22	-23	-29	-30
$T_{g,2}$ (°C)	-	37	32	37	35

3.3.4 Molekylviktsbestämning

Resultaten från mätningarna av molekylvikten visade på så små skillnader i M_n före och efter reaktionen att inga slutsatser är möjliga att dra (Tabell 9). Däremot kan en trend observeras; ju mer TMPO närvarande i provet desto lägre molekylvikt. En möjlig förklaring är den hyperförgrenade strukturen på TMPO vilket gör den hydrodynamiska volymen mindre ju mer polyTMPO som är närvarande i produkten. Den hydrodynamiska volymen påverkas även av interaktionen mellan polymer och lösningsmedel. Detta kan betyda att produkterna innehållande mer polyTMPO, dras samman i högre utsträckning än polyNIMMO i DMF och därmed ockuperas en mindre volym.

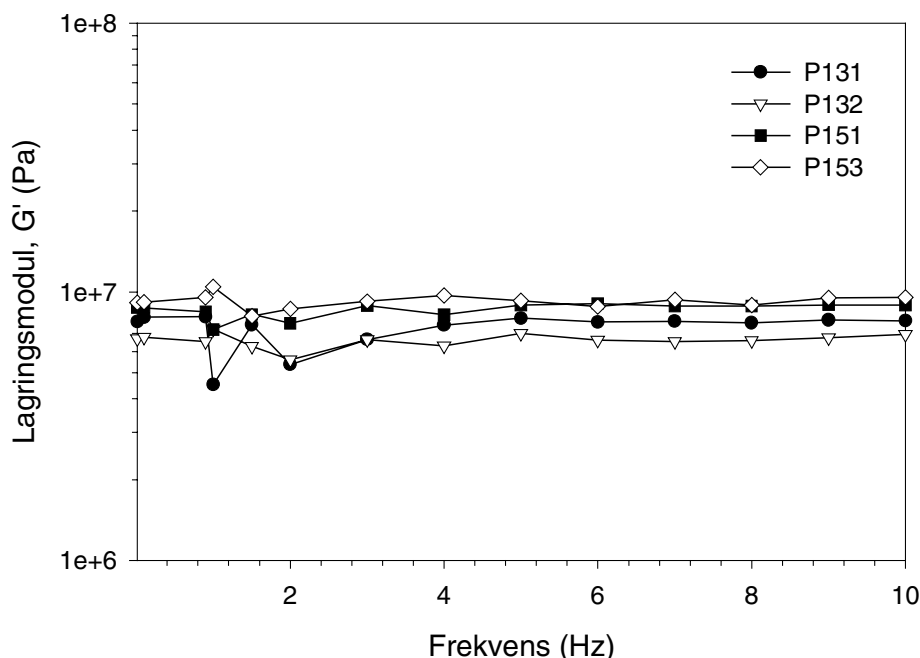
Tabell 9. Resultat från DMF-SEC.

Produkt	NIMMO	P111	P131	P151
M_n	1350	1610	1560	1350
M_w	1840	2650	2310	1880
PDI	1.36	1.65	1.49	1.39

3.3.5 Mekaniska egenskaper

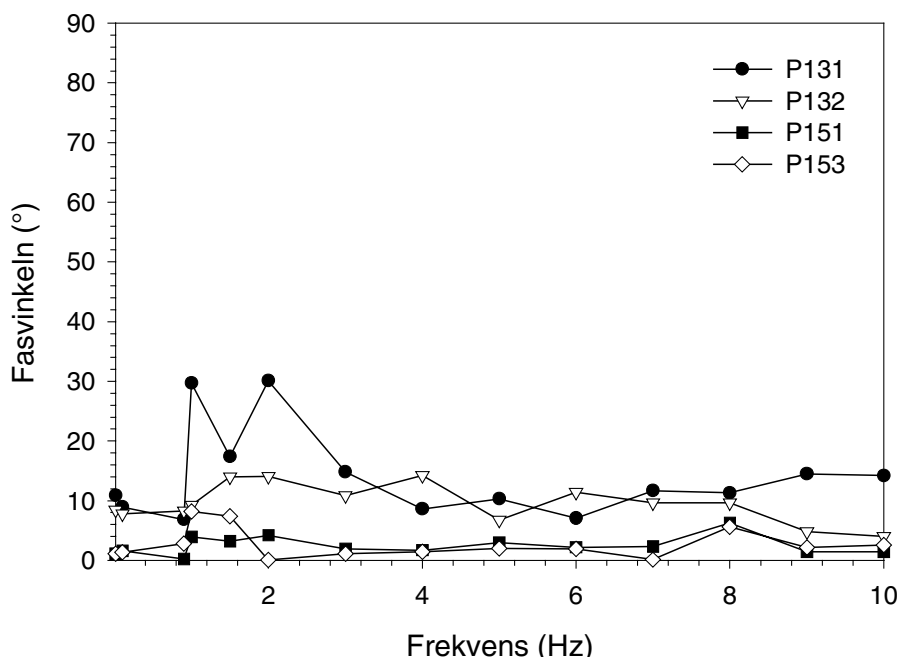
Bindemedlets mekaniska egenskaper är mycket viktiga eftersom en spricka i krutet kan leda till explosion av kanonkrutet under användning. Reologiska mätningar utfördes på de olika produkterna för att karaktärisera deras mekaniska uppträdande vid olika temperaturer. Allmänt kan sägas att det intressanta temperaturintervallet för ett kanonkrut är -40 till +60°C.

Frekvenssvepanalyserna ger information om polymerens uppträdande vid låga temperaturer, dvs. temperaturer nära eller under glasomvandlingstemperaturen. Temperatursvep däremot, ger information om polymerens reologiska uppträdande vid varierande temperaturer. När polymeren smälter kommer molekyllkedjorna att börja flyta relativt varandra pga. att vätebindningar och eventuella intrasslingar bryts. En kombination av temperatur och frekvenssvep erbjuder en mer komplett analys av en polymers mekaniska egenskaper.

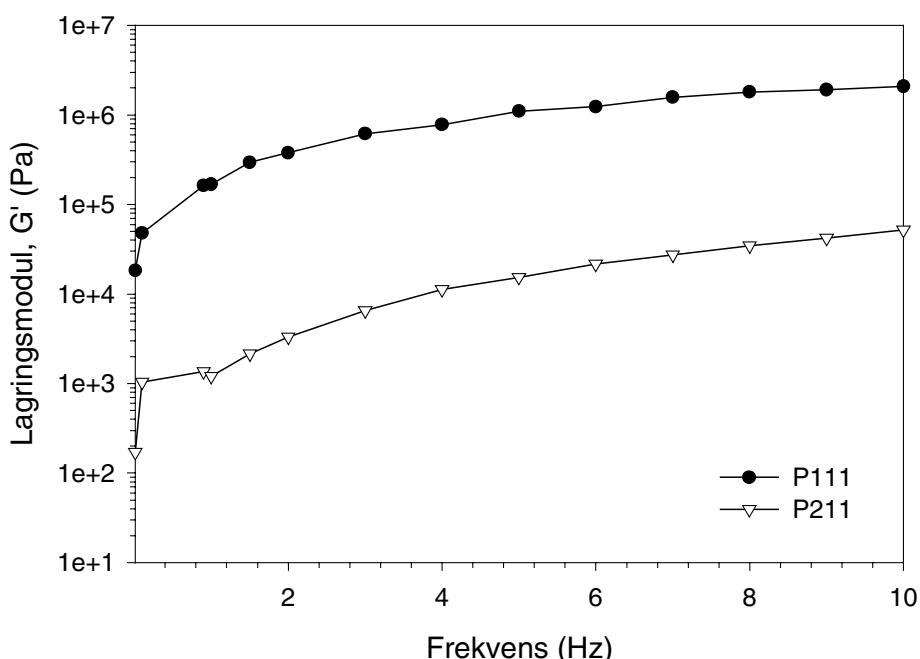


Figur 10. Lagringsmodul för ROP-produkter (1:3 och 1:5 polyNIMMO:polyTMPO) vid 5°C

Frekvenssvepmätningarna gjorda vid 5°C visar att lagringsmodulen, G' , håller sig konstant runt 7 MPa inom frekvensintervallet 0.01 till 10 Hz (Figur 10). Figur 11 visar att fasvinkeln är mindre än 45° för alla proven, vilket betyder att de uppvisar ett elastiskt beteende. P151 och P153 innehåller högre andel polyTMPO än P131 och P132 och är något mer elastiska. Detta beror troligtvis på den högre andelen polyTMPO i P151 och P153 som kan bidra till mer rigid fysikalisk tvärbinding i elastomeren (se figur 12 och 13)..



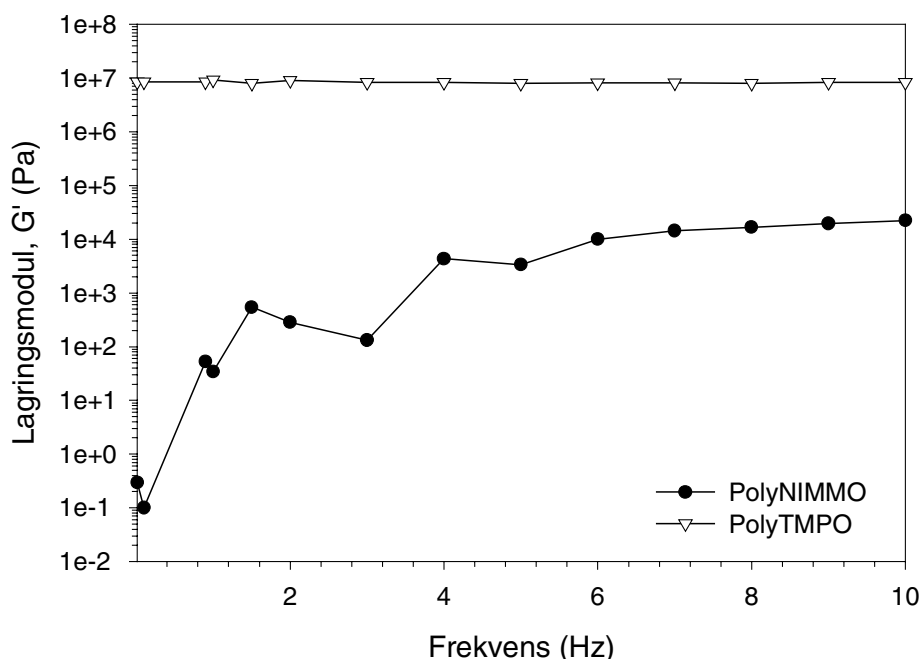
Figur 11. Fasvinkeln för ROP-produkter (1:3 och 1:5 polyNIMMO:polyTMPO) vid 5°C.



Figur 12. Lagringsmodul för ROP-produkter med högre polyNIMMO innehåll (1:1 och 2:1 polyNIMMO:polyTMPO) vid 5°C.

De ROP-produkter som innehåller högre andel polyNIMMO, P111 och P211, uppvisar en lägre och ej konstant lagringsmodul över frekvensområdet (Figur 12). Dessa produkter har också ett mer visköst uppträdande, dvs. fasvinkeln är större än 45° över hela frekvensintervallet (visas ej).

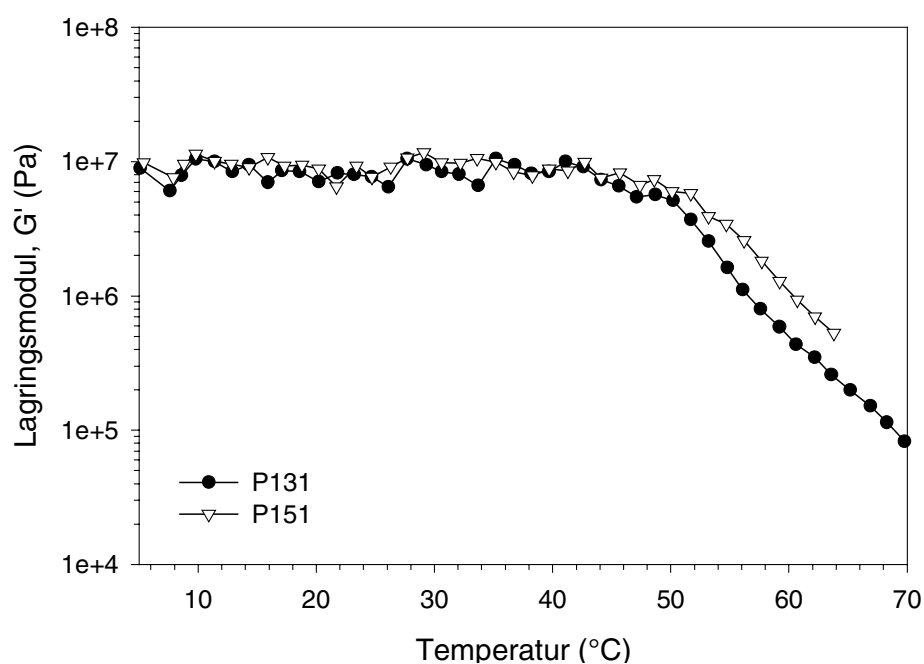
Som jämförelse visas lagringsmodulen för homopolymeren TMPO och polyNIMMO i figur 13. PolyTMPO har, till skillnad från polyNIMMO, en konstant lagringsmodul över frekvensområdet. Detta kan förklara varför ROP-produkterna med högre polyNIMMO innehåll visar en ändring i lagringsmodulen över frekvensområdet.



Figur 13. Lagringsmodulen för homopolymerer av NIMMO och TMPO vid 5°C .

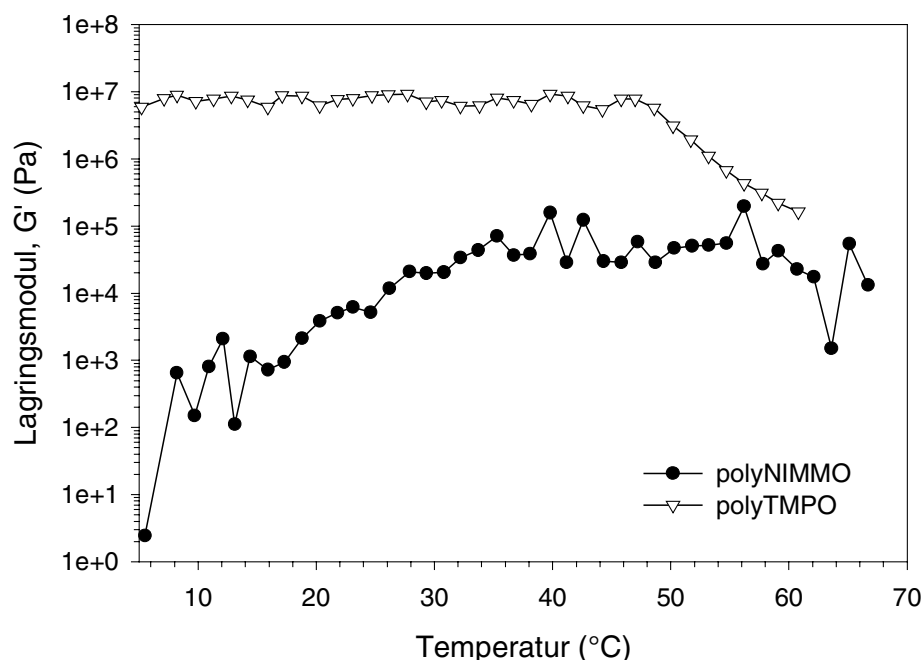
De syntetiserade blandningarna, BS13 och BS15, visar egenskaper liknande de ROP-syntetiserade produkterna med 1:3 och 1:5 förhållande av polyNIMMO:polyTMPO som beskrivs ovan. De uppvisar en konstant modul över frekvensområdet.

Som tidigare påpekats är det önskvärt att bindemedlet är mekaniskt stabilt över temperaturintervallet -40 till $+60^\circ\text{C}$. För ROP-produkterna, P131, P132, P151 och P153, håller sig lagringsmodulen konstant vid 7 MPa upp till ca 45°C då en snabb minskning i modulen kan ses (Figur 14).



Figur 14. Lagringsmodul för ROP-produkter (1:3 och 1:5 polyNIMMO:polyTMPO).

Återigen uppvisar BS13 och BS15 samma beteende som ROP-produkterna ovan. Uppträdandet hos alla dessa produkter liknar det hos ren polyTMPO (figur 15).



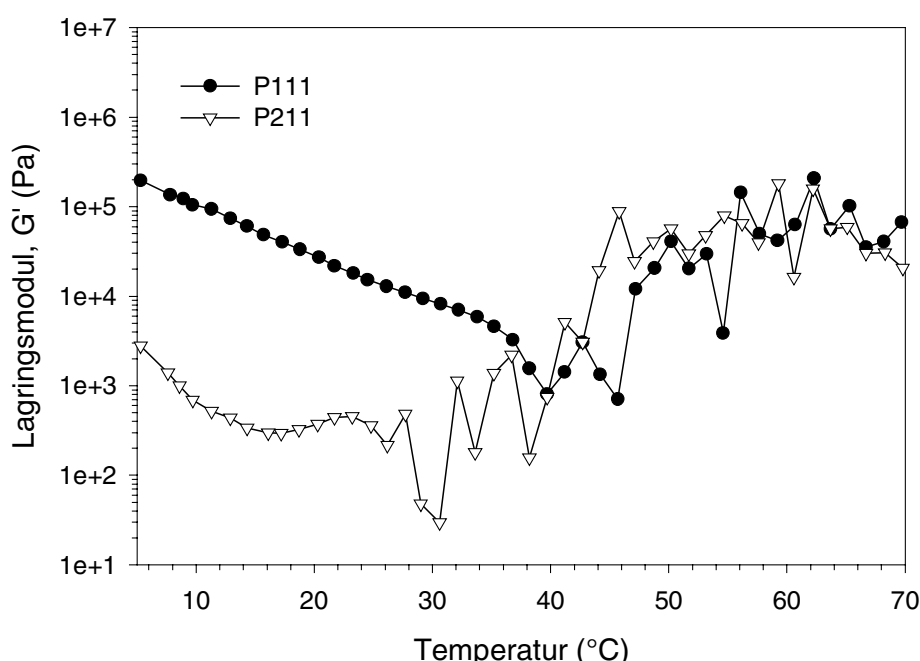
Figur 15. Lagringsmodul för homopolymerer av NIMMO och TMPO.

Fallet i lagringsmodul startar vid mycket lägre temperatur för ROP-produkter med högre polyNIMMO innehåll (P111 och P211) vilket ger ett beteende som påminner om ren polyNIMMO (figur 16). Redan från låga temperaturer, 5°C, är fasvinkeln större än 45°, dvs. både P111 och P211 uppträder visköst.

Från frekvens- och temperaturmätningarna står det klart att produkter innehållande 25 % eller mindre av polyNIMMO (P131, P132, P151, P153), uppvisar både en hög och konstant lagringsmodul samt har ett elastiskt uppträdande. Produkter innehållande 50 % eller mer av polyNIMMO (P111, P211) uppvisar ej en tillfredsställande lagringsmodul över ett temperaturintervall som är nödvändigt för ett bindemedel. Även elasticiteten för dessa två polymersystem är otillräcklig. Båda produkterna uppträder företrädesvis som vätskor.

3.3.6 Kompatibilitetsmätningar

ADN (Ammonium dinitramid) är känt för att reagera med kända drivämnesingredienser och det är därför av stor vikt att undersöka den kemiska kompatibiliteten mellan ett potentiellt bindemedel och ADN. Kompatibiliteten mellan ADN och P132 respektive P153 undersöktes med isothermisk mikrokolorimetri under 12 dagar vid 65°C. Ingen av polymererna reagerade med ADN under denna period och anses därför som kemiskt kompatibla med ADN.



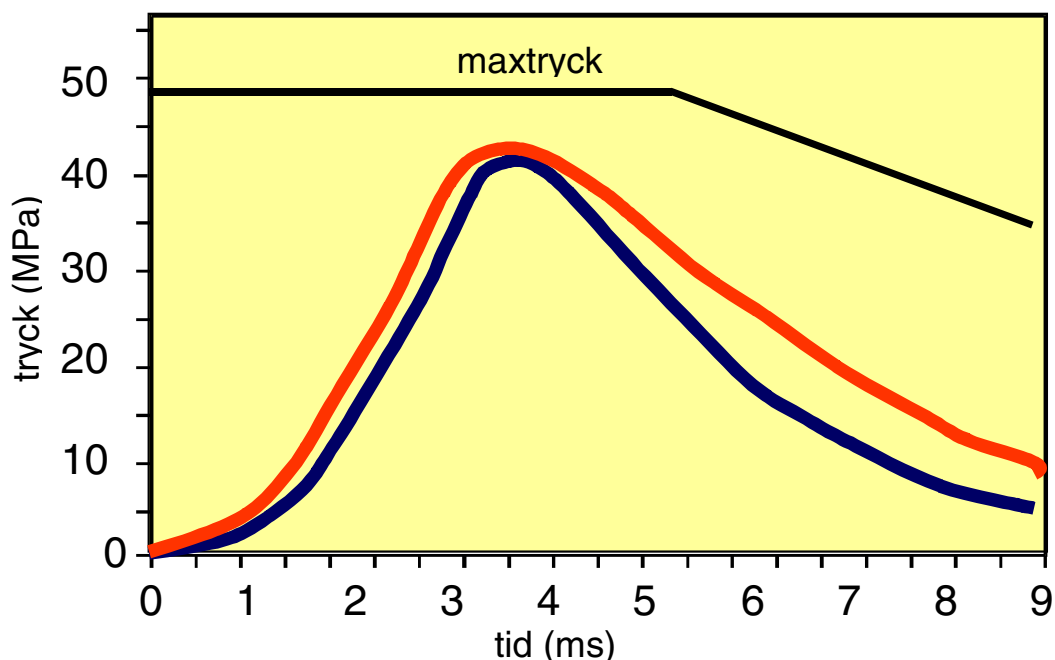
Figur 16. Lagringsmodul för ROP-produkter (1:1 och 2:1 polyNIMMO:polyTMPO).

4 Progressiva krut

Det finns ett maximalt tryck, $p_{\max}$, som eldröret är konstruerat för att tåla. Detta tryck varierar under brinnförloppet eftersom projektilen då också förflyttar sig i eldröret (se svart kurva i figur 17). Trycket på projektilens bakplan kan under det innerballistiska förloppet förändras enligt den blå kurvan i figur 17. Arealen under denna kurva är relaterad till den tillgängliga energin för att accelerera iväg projektilen. Om arean under tryckkurvan kan ökas utan att $p_{\max}$

överskrids, kan en större mängd energi erhållas för acceleration av projektilen. Ett av syftena med ETK är just att påverka krutförbränningen på ett sådant sätt att en tryckkurva mer lik den röda i figur 17 erhålls.

Även om ETK kräver betydligt mindre tillförsel av elektrisk energi än t ex rent elektromagnetiska eller elektrotermiska utskjutningstekniker är det fortfarande viktigt att minska behovet av elektrisk energi för att det elektriska energisystemet skall kunna bli fältmässigt och praktiskt användbart. Ett sätt att variera brinnhastigheten under brinnförloppet utan att tillföra elektrisk energi är att använda progressiva krut. Om endast brinnhastigheten för det använda krutet ökades skulle maximum i tryckkurvan öka och kanske överskrida $p_{\max}$. För progressiva krut erhålls en ökning i brinnhastigheten under endast den senare delen av brinnförloppet och $p_{\max}$ överskrids ej. Om denna typ av krut används i kombination med ETK skulle behovet av elektrisk energi kunna minskas samtidigt som en kontroll och stimulering av krutets brinnhastighet skulle kunna erhållas. Progressivitet i förbränningen kan uppnås på flera olika sätt. Eftersom den förbrända krutmängden per tidsenhet ökar med krutets brinnarea går det att erhålla en progressiv förbränning genom att på olika sätt påverka krutets geometri eller använda sig av flerhålskrut. Det är också möjligt att åstadkomma progressivitet genom att ytbehandla krutet med ett ämne med låg brinnhastighet. Ett annat alternativ skulle kunna vara en ändförbrinnande laddning med skivor av krut med olika brinnhastigheter sammanfogade till ett stycke. Detta förutsätter tillgång till krut med väsentligt högre brinnhastighet än de som används i dag.



Figur 17. Schematiska tryckkurvor vid krutförbränning i eldrör (röd och blå kurva) samt tryckgräns för vad eldröret är konstruerat för att tåla (svart kurva).

I referens 28 redovisas arbeten vid FOI med att framställa ett snabbbrinnande krut med upp till 1000 gånger högre brinnhastighet än konventionella krut. Krutet baseras på ultrafint ammoniumperklorat (UFAP) med en kornstorlek på runt $1\mu\text{m}$. Bindemedlet består av lika delar polydimetylsiloxanelastomer och n-hexylkarboran. Alla ingredienserna är valda för att ge ett krut med högsta möjliga brinnhastighet, kemisk och termisk stabilitet samt låg toxicitet.

Ammoniumperklorat är känt för att ge krut med en brinnhastighet som kraftigt ökar med minskande partikelstorlek. Karboraner är effektiva brinnkatalysatorer. Till skillnad från de flesta andra brinnkatalysatorer ökar dessutom dess katalysatoreffekt med halten karboraner även vid höga halter. Det är därför fördelaktigt om kruten innehåller mycket höga halter av dessa ämnen. Polysiloxaner ger krut med betydligt högre brinnhastigheter än t ex de vanligt förekommande polybutadienerna. Några nackdelar med krutet är dock de höga tillverkningskostnaderna, dess dåliga mekaniska egenskaper på grund av den höga halten karboraner samt migration av karboranen ut ur polymeren. Under 2002 har försök påbörjats där ammoniumperklorat (AP) med en kornstorlek på 2µm använts. Av miljöskäl är det nu svårt att ta fram AP med mindre kornstorlek eftersom detta kräver våtmalning i freon. Arbete pågår också med att förändra bindemedelssystemet så att krutets mekaniska egenskaper förbättras. De snabbbrinnande kruten har därför ännu inte kunnat användas för försök till framställning av progressiva krut.

5 Slutsatser

5.1 Framställning av ETK-anpassade krut

För att erhålla ett krut med hög prestanda samt hög ledningsförmåga och låg medelmolekylvikt i flammen, har HMX-krut baserade på de energetiska polymererna GAP och polyNIMMO framställts med en kaliumnitrattillsats på 5 %. Det har tidigare varit svårt att framställa dessa krut med en högre fyllnadsgrad av HMX än 55 %. I samband med att en ny knåd har installerats vid FOI Grindsjön under hösten 2001, har det varit möjligt att öka halten HMX till 65% och samtidigt minska mängden luftbubblor i gjutmassan. Termokemi-beräkningar på dessa krut har utförts vid FOI med hjälp av koden CEC93 [3,29]. Dessa beräkningar förutspår en avsevärd ökning av prestandan samt flammans konduktivitet vid en ökning av fyllnadsgraden av HMX från 55 till 65 %. Brinnhastigheten för kruten har uppmätts i en EMBLA-bomb och jämförts med brinnhastigheten för ett alkalidopat dubbelbaskrut. Brinnegenskaperna är fortfarande bäst för NC-krutet men brinnhastigheten har ökat avsevärt för krutet med polyNIMMO som bindemedel då halten HMX ökats från 55 till 65%. Brinnhastigheten för krut med en fyllnadsgrad av HMX på 65 % och GAP som bindemedel har inte kunnat uppmätas eftersom krutplattorna för dessa krut ännu inte har kunnat göras tillräckligt jämntjocka. Preliminära resultat från ETK-experiment visar på en avsevärd förbättring av flammans ledningsförmåga (jämförbar med konduktiviteten i flammen från alkalidopade NC-krut) genom ökningen av fyllnadsgraden av HMX från 55 till 65 %. En mer utförlig beskrivning och analys av dessa resultat kommer att redovisas i en FOI-rapport som ges ut i november 2002.

5.2 Framställning av polymermatris för ADN-baserade krut

Ringöppningspolymerisation av TMPO i närvaro av polyNIMMO resulterar i en delvis sammanlänkad sampolymer. Ungefär 10 vikts% av den tillsatta polyNIMMO blir kemiskt bunden till polyTMPO.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) visade att både den syntetiserade produkten och de tillredda blandningarna alla hade två T_g . Detta indikerar att alla produkter är fasseparerade.

Vid de reologiska mätningarna visade både frekvens- och temperatursvep att produkter (både blandningar och syntetiserade produkter) innehållande ≤ 25 vikts% polyNIMMO uppvisar intressanta egenskaper för användning i drivämnessystem. De uppvisar både elastiskt

beteende och hög och konstant lagringsmodul (7 MPa) upp till ungefär 45° C. Produkterna uppvisar samma beteende även vid låga frekvenser, vilket är jämförbart med deras beteende vid låga temperaturer. Produkter med ≥ 50 vikts% polyNIMMO uppfyller ej kraven som ställs på ett bindemedel för användning i ett drivämnessystem.

Analyser i mikrokalorimeter visar att polymera material innehållande polyNIMMO och polyTMPO är kemiskt kompatibla med ADN.

6 Förslag till fortsatt arbete

6.1 Framställning av ETK-anpassade krut

De ETK-anpassade kruten kan förbättras ytterligare genom att t ex;

- göra förändringar i tillverkningsprocessen för att minska mängden luftbubblor i krutmatrisen
- tillsätta brinnkatalysatorer eller på annat sätt öka brinnhastigheten
- studera krutets optiska egenskaper för att kunna optimera värmetransporten in i krutmatrisen

6.2 Framställning av polymermatris för ADN-baserade krut

- Fastställande av den högsta andel tillsatt polyNIMMO i produkten som fortfarande ger önskade egenskaper. Detta är viktigt eftersom ju mer polyNIMMO som kan tillsättas desto mindre tillsats av ADN krävs för hög effekt och därmed underlättas tillverkningen.
- Ytterligare synteser för att optimera reaktionen.
- Syntetisera en TMPO-*block*-NIMMO-*block*-TMPO sampolymer för jämförande studier av egenskaper.
- Nitring av polyTMPO enligt litteratur istället för ROP av polyTMPO i närvaro av polyNIMMO. Detta kan ge en polymer som är kompatibel med ADN.
- Ytterligare mekaniska tester på produkterna för att fastställa dess egenskaper, exempelvis kryp-, relaxations- och dragprovningar.

7 Referenser

- [1] S.E. Nyholm, "*Elektrotermisk-kemisk utskjutning. En översikt samt preliminär bedömning av prestanda och realiserbarhet*", FOA-R—99- 01355-310--SE , 1-22.
- [2] S. Andreasson och S.E. Nyholm, "*Alkalidopat krut för ETK. Försök i slutna bomb.*", FOA-R—00- 01691-310--SE , 1-24.
- [3] S. Andreasson, E. Bemm och S.E. Nyholm, "*Resultat och erfarenheter från forskningen inom ETK-området*", FOI-R—0299—SE (2001) 1-18.
- [4] R.S. Damse, H. Singh, *Nitramine-Based High Energy Propellant Compositions for Tank Guns*, Defence Science Journal, Vol 50. No 1, January 2000.pp 75-81.
- [5] T. Liljegren, "*LOVA propellants, a literature study*", FOA report C 20697-2.1. 1988
- [6] D. Debenham, W. Leeming, E. Marshall, "*Application fo Polynimmo on Composite Gun Propellants*", 21st International Conference of ICT, Karlsruhe, 1990 (Endast sammanfattning).
- [7] S. Flynn et. al., "*Evaluation of PolyNIMMO in a Reduced Smoke Propellant*", 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1998 (Endast sammanfattning).
- [8] P. Bunyan, A. V. Cunliffe, A. Davis, "*A preliminary investigation of the degradation and stabilisation of the energetic oxetane binder polyNIMMO*", Proc. Int. Pyrotech. Semin. 1991, 16th, 131-42.
- [9] R. Sandén, "*Preparation, testing and performance calculations of GAP/ADN propellants*", FOA-R—99-01257-310-SE, (1999).
- [10] F. Schedlbauer, "*LOVA Gun Propellants with GAP Binder*", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 17, 164-171, 1992.
- [11] K. Hori, "*Combustion Mechanism of Glycidyl Azide Polymer*", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 21, 160-165, 1996.
- [12] R. Sandén och S. Andreasson, "*Kaliumföreningar som tillsats för att erhålla krut med elektriskt ledande reaktionsprodukter-tillverkning och termokemiska beräkningar*", FOA-R—99- 01084-310,612--SE , 1-26.
- [13] R.Sandén, "*Framställning, provning och prestandaberäkningar för GAP-ADN-krut*", FOA-R—99-01257-310—SE, 1-10.
- [14] K. Kupzik, H. Niggemeyer, T. Barski, "*The EMBLA-test method for the determination of burning rate of gun propellants*", 30th Intern. Annual Conference of ICT (1999) p 25-1.
- [15] C.J. Hawker, *Adv. Pol. Sci.*, 1999, 147
- [16] A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *Adv. Pol. Sci.*, 1999, 143
- [17] H. Magnusson, "*Hyperbranched aliphatic polyesters and polyethers*", Dep. of Pol.Tech., Royal Inst. of Techn., 2001
- [18] A. Hult, H. Magnusson, E. Malmström, *Macromolecules*, 2001, 34
- [19] R. Böhner, C. Erdmann, O. Nyuken, *Makromol. Symp.*, 1996, 107
- [20] J.M.J Fréchet, M. Liu, N. Vladimirov, *Macromol.*, 1999, 32
- [21] B. Atthoff, H. Claesson, J.L. Hedrick, M.Trollsås, *Macromol.*, 1998, 31
- [22] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromol.*, 1999, 32
- [23] A. Rudin, "*The Elements Of Pol. Sci. and Eng.*", Academic Press, 1999, Second Edition
- [24] M. Bednarek, T. Biedron, J. Helinski, K. Kallunzynski, P. Kubisa, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, 20
- [25] P. Kubisa, S. Penczek, *Prog. Polym. Sci.*, 1999, 24
- [26] L. H. Sperling, *Intr. To Phys. Pol. Sci*, John Wiley & Sons, INC, 1992, second edition
- [27] M.Borong, C. Eldsäter och E. Malmström, "*Synthesis and Properties of a New Energetic Thermoplastic Elastomer for Use as a Binder in ADN-based Solid Rocket Propellants*" (Under arbete).
- [28] R. Sandén och T. Rosenquist, "*A very high burning rate (VHBR) composite propellant*", 33th Intern. Annual Conference of ICT (2002) 108-1.

- [29] S-E- Flygar, “*INCEC93, input generator for the CEC93 thermochemical equilibrium code*”, FOA report C20973-2.1, Stockholm, Sweden, April 1994.

