

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240527**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428544**

(22) Data zgłoszenia: **09.01.2019**

(51) Int.Cl.

**C06B 21/00 (2006.01)**

**C06B 45/10 (2006.01)**

(54) **Sposób wytwarzania kompozytowego paliwa polimerowego przeznaczonego do stosowania w raketowych silnikach hybrydowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**13.07.2020 BUP 15/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**19.04.2022 WUP 16/22**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA  
W KRAKOWIE, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DOMINIK ZDYBAŁ, Kraków, PL  
ALEKSANDER GUZIK, Kraków, PL  
PRZEMYSŁAW DROŹDŹ, Chełmiec, PL  
BARTOSZ WYCISZKIEWICZ, Zielona Góra, PL  
TOMASZ TATATRA, Mysłowice, PL  
AGATA ZWOLAK, Zielona Góra, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Patrycja Rosół**

**PL 240527 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytowego paliwa polimerowego przeznaczonego do stosowania w raketowych silnikach hybrydowych, używanych jako napędy raket sondujących.

W silnikach hybrydowych używane jest paliwo stałe oraz ciekły lub gazowy utleniacz. Proces tworzenia mieszanki palnej oraz spalania odbywa się w otoczeniu powierzchni wewnętrznej paliwa. Jako paliwo stosuje się polimery takie jak np. polietylen, polipropylen, poli(metakrylen metylu), polibutadien (HTPB), akrylonitryl-butadien-styren (ABS). Jako utleniacz stosuje się zwykle ciekły tlen, nadtlenek wodoru lub ciekły podtlenek azotu. Paliwa hybrydowe, w celu poprawy osiągnięć, mogą również zawierać dodatek metali lekkich, zwykle aluminium. Pył aluminiowy o średnicy kilka–kilkadziesiąt mikrometrów umożliwia zwiększenie prędkości spalania stałego paliwa.

Znane jest z publikacji G. Di Martino i in., pt.: „Two-Hundred-Newton Laboratory-Scale Hybrid Rocket Testing for Paraffin Fuel-Performance Characterization”, J. Propuls. Power 1–12 (2018) rozwiązanie polegające na zastosowaniu paliwa w postaci niskotopliwych wosków parafinowych oraz niskocząsteczkowego polietylenu, w silnikach hybrydowych zasilanych ciekłym tlenem.

W publikacji A. Guzik i in., pt.: „High-Regression Rate Fuels For Hybrid Rocket Motors Novel”, High-Regression Rate Fuels For Hybrid Rocket Motors, 7<sup>TH</sup> Eur. Conf. AERO Naut. Sp. Sci. (EUCA SS) 0–8 (2017) zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania jako paliwa stałego polimeru termoplastycznego poliacetalu (POM), który jest łatwo dostępny, bezpieczny i wytrzymały, a w łańcuchu polimerowym zawiera około 53% wagowych tlenu. Rozkład termiczny tego materiału przebiega z wydzieleniem czystego gazowego formaldehydu, co jest korzystne, rozważając mechanizmy spalania w silniku hybrydowym.

W technologii raketowych silników hybrydowych napędzanych ciekłym podtlenkiem azotu (N<sub>2</sub>O) problem stanowi niska szybkość regresji stałych bloków paliwowych, ograniczająca możliwą do uzyskania siłę ciągu. Ponadto N<sub>2</sub>O jako utleniacz zawiera jedynie 36% wagowych tlenu, a więc do utrzymania optymalnego stosunku przepływów masowych: utleniacz-paliwo (O/F) konieczne jest zapewnienie wysokiego masowego natężenia przepływu N<sub>2</sub>O, szczególnie dla paliw opartych na węglowodorach nasyconych, takich jak polietylen lub woski parafinowe. Wpływa to na całkowitą objętość utleniacza wymaganą dla zadanego czasu pracy i wymusza stosowanie nieoptymalnych konstrukcji zbiorników ciśnieniowych.

Aby podwyższyć szybkość regresji stałych bloków paliwowych stosuje się np. ziarna paliw o zwiększonej powierzchni, co opisano m.in. w publikacji A. Bath pt.: „Performance Characterization of Complex Fuel Port Geometries for Hybrid Rocket Fuel Grains”, Utah State University (2012), lub też zmodyfikowane układy wtryskowe, przedstawione w publikacji D. Greatrix, P. Wongyai, pt.: „Regression Rate Estimation for Swirling-Flow Hybrid Rocket Engines”, J. Propuls. Power 32 (2016).

Również ze zgłoszenia patentowego US2018/0118634 A1 znany jest silnik hybrydowy, w którym osiągnięto wysoki impuls objętościowy, między innymi poprzez zastosowanie stałego paliwa polimerowego o wysokiej gęstości, powyżej 1,3 g/cm<sup>3</sup>, wybranego z grupy obejmującej poliacetal, sorbitol, PETA, polisacharyd, kwas karboksylowy o wysokiej masie cząsteczkowej oraz dodatku cząstek metali, w tym Al, Al-Mg, Mg, TiH<sub>2</sub>, AlMgB<sub>14</sub>, CaB<sub>6</sub>, AlB<sub>2</sub>, MgB<sub>2</sub>, korzystnie pokrytych fluoropolimerem. Ponadto paliwo polimerowe zawiera przyspieszacz lub modyfikator w ilości 0,05–5% wagowych, taki jak acetyloacetonian żelaza, tlenek żelaza, siarczek żelaza, dichromian potasu, kwas szczawiowy i in.

Celem niniejszego wynalazku jest otrzymanie kompozytowego paliwa polimerowego o podwyższonej szybkości regresji oraz wysokiej gęstości, przeznaczonych do stosowania w raketowych silnikach hybrydowych, funkcjonujących przy niskich przepływach masowych utleniacza oraz stosujących ciekły lub gazowy N<sub>2</sub>O, bądź inne utleniacze o stosunkowo niskiej zawartości masowej tlenu.

Istota sposobu wytwarzania kompozytowego paliwa polimerowego przeznaczonego do stosowania w raketowych silnikach hybrydowych, polegającego na dozowaniu składników tworzących kompozycję paliwa raketowego, w postaci matrycy polimerowej o niskiej lepkości, w zakresie 700–1100 mPa·s i cząstek stałych, ich wymieszaniu, odgazowaniu, dodaniu środka sieciującego, wprowadzeniu do formy i utwardzeniu, charakteryzuje się tym, że do ciekłego prekursora matrycy polimerowej, o niskiej lepkości, zdolnego do sieciowania chemicznego w temperaturze nieprzekraczającej 70°C, który stanowi dwuskładnikowy układ żywicy epoksydowej w postaci mieszaniny dieteru glicydyłowego bisfenolu A i eteru glicydyłowego 2-metylofenolu, dodaje się wypełniacz wybrany z grupy obejmującej paraformaldehyd, kamforę i nadtlenek benzoilu, w ilości od 10 do 80% wagowych w stosunku do masy paliwa, w postaci proszku substancji zdolnej do sublimacji lub depolimeryzacji w temperaturze niższej od temperatury rozkładu termicznego matrycy, o średniej wielkości cząstek od 0,125 do 0,500 mm i miesza, aż do całkowitego zwilżenia wypełniacza przez ciekłą matrycę. Następnie, cały czas utrzymując temperaturę utworzonej

zawiesiny nieprzekraczającą 70°C, odgazowuje się ją w komorze próżniowej, po czym schładza do temperatury od -10 do +10°C, dodaje odgazowany czynnik sieciujący również schłodzony do temperatury od -10 do +10°C i miesza ręcznie i/lub mechanicznie przez 2 do 20 minut, aż do całkowitego rozpuszczenia czynnika sieciującego w zawieszynie. Następnie uzyskaną kompozycję zdolną do sieciowania odgazowuje się pod ciśnieniem nie wyższym niż 20 mbar, nie dłużej niż przez 20 minut, a następnie wprowadza się do form zaopatrzonych w usuwalne rdzenie, po czym formy z kompozytową masą paliwową kondycjonuje się najpierw przez okres od 1 do 24 godzin w temperaturze pokojowej, następnie od 1 do 24 godzin w wyższej temperaturze nieprzekraczającej 70°C i jeszcze od 1 do 24 godzin w temperaturze pokojowej, rdzenie formujące kanały paliwa usuwa się, a bloki docina się do wymiarów komory spalania silnika.

Korzystnie stosuje się paraformaldehyd o stopniu polimeryzacji 8 do 40.

Korzystnie paraformaldehyd dodaje się w ilości od 10 do 60% wagowych w stosunku do masy paliwa, lepiej od 20 do 40% wagowych, a najlepiej od 20 do 30% wagowych.

Korzystnym jest także, gdy wypełniacz dodaje się do ciekłej matrycy w ilości od 10 do 30% wagowych.

Ponadto po dodaniu czynnika sieciującego do zawiesiny polimeru i wypełniacza całość miesza się przez 2 do 5 minut, aby uniknąć nagłego wzrostu lepkości przed wprowadzeniem do formy płynnej masy.

Korzystnie matrycę stanowi mieszanina 90–75% wagowych dieteru glicydylowego bisfenolu A i 10–25 % wagowych eteru glicydylowego 2-metylofenolu.

Korzystnym jest, gdy podczas mieszania wypełniacza z matrycą i odgazowania utworzonej zawiesiny utrzymuje się temperaturę na poziomie 50°C, natomiast przed dodaniem czynnika sieciującego zawieszinę i utwardzacz schładza się do temperatury od 5°C do 10°C.

Korzystnie jako czynnik sieciujący stosuje się trietylenotetraminę.

Sposób według niniejszego wynalazku pozwala na wytworzeniu paliwa polimerowego przeznaczonego do stosowania w raketowych silnikach hybrydowych, w postaci kompozytu, o podwyższonej szybkości regresji o około 40% w stosunku do samej polimerowej matrycy bez wypełniacza, w szerokim zakresie przepływów masowych utleniacza 100–500 kg/(m<sup>2</sup>s) oraz o wysokiej końcowej gęstości paliwa w zakresie 1,2 do 1,3 g/cm<sup>3</sup>, co wpływa korzystnie na objętościowy impuls właściwy oraz efektywne wykorzystanie objętości komory spalania raketowego silnika hybrydowego.

Jako matrycę zastosowano polimer o niskiej lepkości, zdolny do sieciowania chemicznego w temperaturze nieprzekraczającej 70°C, korzystnie dwuskładnikowy układ żywicy epoksydowej, a jako wypełniacz materiał zdolny do sublimacji lub depolimeryzacji w temperaturze niższej od temperatury rozkładu matrycy polimerowej, taki jak kamfora lub nadtlenuk benzoilu, a korzystnie paraformaldehyd, niskocząsteczkowa, niestabilizowana forma poliactalu. Różnica w temperaturach rozkładu matrycy oraz wypełniacza może doprowadzić do odtwarzalnej porowatości powierzchniowej paliwa i usprawniać wymianę masy oraz ciepła.

Zarówno paraformaldehyd jak i kamfora oraz nadtlenuk benzoilu wykazują niskie temperatury kolejno: depolimeryzacji, sublimacji oraz rozkładu chemicznego. Paraformaldehyd odznacza się jednak najwyższą gęstością oraz ulega rozkładowi termicznemu do produktów gazowych już w temperaturze 110°C. Użycie wypełniacza w postaci paraformaldehydu prowadzi do obniżenia optymalnego współczynnika utleniacz-paliwo (O/F), obniżając tym samym zapotrzebowanie na ciekły lub gazowy utleniacz. Sposób pozwala na otrzymanie paliw o szybkości regresji wyższej od powszechnie stosowanych paliw, takich jak niskociśnieniowy polietylen (HDPE), Nylon-6, a także nienapełniona matryca epoksydowa.

Zaletą zgłaszanego rozwiązania jest także niski koszt paraformaldehydu, a matryca w postaci żywicy epoksydowej o niskiej lepkości, przykładowo Epidian 601 jest powszechnie dostępna.

Dodatkowo, brak proszków metalicznych w składzie paliwa prowadzi do ograniczenia śladu dymnego.

Przedmiot wynalazku objaśniono poniżej w praktycznym przykładzie realizacji sposobu wytwarzania kompozytowego paliwa polimerowego przeznaczonego do stosowania w raketowych silnikach hybrydowych. Przykładu tego nie należy uważać za ograniczający istotę lub zawężający zakres ochrony, gdyż stanowi on jedynie ilustrację wynalazku.

#### P r z y k ł a d

Do szklanej zlewki o pojemności 500 cm<sup>3</sup> wprowadzono 100 g ciekłej matrycy składającej się z dwuskładnikowego układu żywicy epoksydowej dostępnej pod handlową nazwą Epidian 601 o lepkości 700–1100 mPa·s (producent Zakłady Chemiczne Ciech Sarzyna w Nowej Sarzynie), w postaci mieszaniny dieteru glicydylowego bisfenolu A i eteru glicydylowego 2-metylofenolu oraz 50 g proszku paraformaldehydu o rozdrobieniu 0,125–0,250 mm i stopniu polimeryzacji od 8 do 40.

Zawartość zlewki ogrzewano do temperatury 50°C i utrzymując podwyższoną temperaturę mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 20 minut. Uzyskaną zawiesinę przeniesiono do komory próżniowej i odgazowywano pod ciśnieniem 20 mbar przez 40 minut. Następnie zawiesinę schłodzono do 10°C, a następnie dodano 13 g czynnika sieciującego, który stanowiła trietylenotetramina odgazowana i schłodzona do temperatury 10°C, po czym całość mieszano mechanicznie przez 2 minuty, stosując niskie obroty mieszadła lub mieszanie ręczne, aż do całkowitego rozpuszczenia czynnika sieciującego w zawiesinie. Uzyskaną kompozycję odgazowywano w komorze próżniowej pod ciśnieniem 20 mbar przez 2 minuty. Kompozycję zdolną do sieciowania wprowadzono się do cylindrycznych form silikonowych o wysokości 120 mm oraz średnicy 25 mm, zaopatrzonych w usuwalne rdzenie aluminiowe o przekroju kołowym, po czym pozostawiono najpierw w temperaturze pokojowej na okres 12 godzin, następnie w temperaturze 40°C na okres 12 godzin oraz ponownie w temperaturze pokojowej na okres 24 godzin.

Rdzenie formujące kanały paliwa usunięto, a bloki docięto do wymiarów komory spalania silnika oraz zaizolowano zewnętrzne powierzchnie.

Uzyskane paliwo umieszczono w komorze spalania hybrydowego silnika raketowego, stosując gazowy podtlenek azotu w roli utleniacza. W trakcie spalania stosowano przepływ utleniacza odpowiadający średniemu masowemu strumieniowi 470 kg/(m<sup>2</sup>s).

Uzyskano następujące parametry:

- wartość liniowej regresji: 1,53 mm/s
- impuls właściwy paliwa: 179 s
- prędkość charakterystyczna paliwa: 1358 m/s
- wartość masowej regresji spalania: 1,85 mg/(mm<sup>2</sup>s).

Następnie przeprowadzono badania porównawcze. Jako materiały odniesienia użyte zostały: Nylon-6, niskociśnieniowy polietylen (HDPE) oraz nienapełniona matryca epoksydowa (Epidian 601).

W trakcie spalania paliwa: Nylon-6, stosowano przepływ utleniacza odpowiadający średniemu masowemu strumieniowi 578 kg/(m<sup>2</sup>s).

W trakcie spalania paliwa HDPE, stosowano przepływ utleniacza odpowiadający średniemu masowemu strumieniowi 661 kg/(m<sup>2</sup>s).

W trakcie spalania paliwa: Epidian 601, stosowano przepływ utleniacza odpowiadający średniemu masowemu strumieniowi 661 kg/(m<sup>2</sup>s).

Uzyskane parametry przedstawiono w poniższej tabeli.

	<b>Liniowa regresja, mm/s</b>	<b>Impuls właściwy paliwa, s</b>
<b>Epidian 601/paraformaldehyd, paliwo wg wynalazku</b>	1,53	179
<b>Nylon-6</b>	1,04	181
<b>HDPE</b>	0,87	179
<b>Epidian 601</b>	1,18	192

Wyniki testów potwierdzają wzrost szybkości regresji w przypadku paliwa kompozytowego otrzymanego sposobem będącym przedmiotem wynalazku (Epidian 601/paraformaldehyd).

### **Zastrzeżenia patentowe**

1. Sposób wytwarzania kompozytowego paliwa polimerowego przeznaczonego do stosowania w raketowych silnikach hybrydowych, polegający na dozowaniu składników tworzących kompozycję paliwa raketowego, w postaci matrycy polimerowej o niskiej lepkości, w zakresie 700–1100 mPa·s i cząstek stałych, ich wymieszaniu, odgazowaniu, dodaniu środka sieciującego, wprowadzeniu do formy i utwardzeniu, **znamienny tym**, że do ciekłego prekursora matrycy polimerowej, zdolnego do sieciowania chemicznego w temperaturze nieprzekraczającej 70°C, który stanowi

- dwuskładnikowy układ żywicy epoksydowej w postaci mieszaniny dieteru glicydylowego bisfenolu A i eteru glicydylowego 2-metylofenolu, dodaje się wypełniacz wybrany z grupy obejmującej paraformaldehyd, kamforę i nadtlenuk benzoilu, w ilości od 10 do 80% wagowych w stosunku do masy paliwa, w postaci proszku substancji zdolnej do sublimacji lub depolimeryzacji w temperaturze niższej od temperatury rozkładu termicznego matrycy, o średniej wielkości cząstek od 0,125 do 0,500 mm i miesza, aż do całkowitego zwilżenia wypełniacza przez ciekłą matrycę, a następnie cały czas utrzymując temperaturę utworzonej zawiesiny nieprzekraczającą 70°C odgazowuje się ją w komorze próżniowej, po czym schładza do temperatury od -10 do +10°C, dodaje odgazowany czynnik sieciujący również schłodzony do temperatury od -10 do +10°C i miesza ręcznie i/lub mechanicznie przez 2 do 20 minut, aż do całkowitego rozpuszczenia czynnika sieciującego w zawieszynie, a następnie uzyskaną kompozycję zdolną do sieciowania odgazowuje się pod ciśnieniem nie wyższym niż 20 mbar, nie dłużej niż przez 20 minut, a następnie wprowadza się do form zaopatrzonych w usuwalne rdzenie, po czym formy z kompozytową masą paliwową kondycjonuje się najpierw przez okres od 1 do 24 godzin w temperaturze pokojowej, następnie od 1 do 24 godzin w wyższej temperaturze nieprzekraczającej 70°C i jeszcze od 1 do 24 godzin w temperaturze pokojowej, rdzenie formujące kanały paliwa usuwa się, a bloki docina się do wymiarów komory spalania silnika.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się paraformaldehyd o stopniu polimerizacji 8 do 40.
  3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że paraformaldehyd dodaje się w ilości od 10 do 60% wagowych w stosunku do masy paliwa.
  4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że paraformaldehyd dodaje się w ilości od 20 do 40% wagowych w stosunku do masy paliwa.
  5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że paraformaldehyd dodaje się w ilości od 20 do 30% wagowych w stosunku do masy paliwa.
  6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wypełniacz dodaje się do ciekłej matrycy w ilości od 10 do 30% wagowych.
  7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po dodaniu czynnika sieciującego do zawiesiny polimeru i wypełniacza całość miesza się przez 2 do 5 minut.
  8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że matrycę stanowi mieszanina 90–75% wagowych dieteru glicydylowego bisfenolu A i 10–25 % wagowych eteru glicydylowego 2-metylofenolu.
  9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas mieszania wypełniacza z matrycą i odgazowania utworzonej zawiesiny utrzymuje się temperaturę na poziomie 50°C.
  10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed dodaniem czynnika sieciującego zawieszinę i utwardzacz schładza się do temperatury od 5°C do 10°C.
  11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik sieciujący stosuje się trietylenotetraminę.