

Rezime:

U radu je analiziran uticaj bonding agensâ na mehaničke karakteristike i viskozitet kompozitnih raketnih goriva na bazi hidroksiterminiranog polibutadiena i toluendiizocijana-ta, odnosno izoforondiizocijana-ta. Komparirana je efikasnost bonding agensâ (BA) različite strukture: trietilentetramina (TET), tris-(2-metil aziridinil) fosfin oksida (MAPO) i N,N-di (2-hidroksietil)-4,4-dimetilhidantoina (DHE). Efikasnost delovanja bonding agensa utvrđena je na osnovu parametara dobijenih iz testa jednoosnog zatezanja uzoraka (σ_m – zatezna čvrsto-ća pri maksimalnoj sili, ϵ_m – relativno izduženje pri maksimalnoj sili i ϵ_p – relativno izduženje pri prekidu). Mehaničke karakteristike merene su u temperaturskom području od -50°C do 50°C . Analiziran je uticaj BA na brzinu promene viskoziteta goriva.

Ključne reči: kompozitna goriva, HTPB, mehaničke osobine, bonding agensi, hidantoin.

BONDING AGENTS FOR COMPOSITE ROCKET PROPELLANTS

Summary:

The paper analyzes the effects of bonding agents on mechanical properties and viscosity of composite rocket propellants based on hydroxiterminated polybutadiene and toluendiizocyanate, i.e. izophorondiizocyanate. The efficiency of bonding agents (BA) of different structure has been compared, including triethylentetramine (TET), tris-(2-methyl azyrinidile) phosphine oxide (MAPO) and N, N-di (2-hydroxiethyl)-4,4-dimethylhydantoin (DHE). The BA efficiency has been determined on the basis of parameters obtained by uniaxial tensile tests (σ_m – tensile strength at maximum force, ϵ_m – relative allongation at maximum force and ϵ_p – relative allongation at fracture). The mechanical properties have been measured at the temperature range from -50°C to 50°C . The BA effects on propellant viscosity change rates have been analyzed.

Key words: composite propellants, HTPB, mechanical properties, bonding agents, hydantoin.

Uvod

Jedan od najvažnijih zahteva u razvoju novih sastava kompozitnih raketnih goriva jesu vrednosti mehaničkih karakteristika, koje se veoma razlikuju u zavi-

snosti od dizajna i primene raketnog motora za koji se gorivo namenjuje. Mogu biti razmatrana dva osnovna tipa motora: sa vezanim pogonskim punjenjem i sa slobodnim pogonskim punjenjem. U prvom slučaju je potrebno obezbediti gori-

vo koje ima dovoljnu moć istezanja kako bi se izbeglo nastajanje naprslina u punjenju, kao posledica različitih koeficijentata širenja metala i goriva, a u drugom slučaju primarno je obezbediti dovoljno velike vrednosti čvrstoće punjenja.

Karakteristike goriva pri zatezanju zavise od karakteristika polimera, zapreminske frakcije čvrstih čestica (sadržaj, veličina čestica i raspodela veličine čestica) i jačine veze polimernog veziva i čvrstih čestica oksidatora i metalnog goriva.

Kreiranje istezanja goriva preko gorivno-vezivne komponente može se izvesti preko stepena terminacije polimernih lanaca, promenom sadržaja plastifikatora i promenom odnosa umrežavajućeg agensa i proizvođača lanaca. Jedino se trećim načinom obezbeđuju visoke vrednosti efektivnih deformacija. Plastifikator, kao interna komponenta, smanjuje gustinu umreženosti polimera. To smanjuje zateznu čvrstoću i modul elastičnosti zbog slabljenja veze između polimernih lanaca, ali povećava istezanje, naročito na niskim temperaturama. Sekundarne veze između molekula su poželjne radi veće tvrdoće i modula elastičnosti, ali one slabe na višim temperaturama.

Disperzija oksidatora u polimernoj matrici daje sastave sa veoma raznolikim karakteristikama. Čvrstoća goriva raste zbog dodatnih sekundarnih veza između čestica oksidatora i metala i polimernih lanaca, pa je uslovljena raspoloživom kontaktnom površinom. Odnos krupne i sitne frakcije oksidatora, kao i raspodela veličine čestica od presudnog su uticaja na mehaničke karakteristike. Podešavanje raspodele veličine čestica radi regulisanja brzine sagorevanja izaziva promene mehaničkih osobina goriva.

U procesu deformacije goriva narušava se adhezija, pri čemu se oko čestica oksidatora formiraju takozvane vakuole koje menjaju mehaničke osobine. Maksimum na krivoj zavisnosti napon – deformacija vezan je za ogoljavanje čestica, odnosno za pojavu koja se u literaturi na engleskom jeziku opisuje kao „dewetting“. Kritična deformacija pri kojoj nastaje „dewetting“ varira sa temperaturom, pošto jačina adhezije između polimera i punioca zavisi od temperature. Bonding agensi imaju ulogu da spreče „dewetting“, odnosno da obezbede da se on dogodi pri višim naprezanjima. Međutim, ukoliko je njegov sadržaj u gorivu visok, interakcija između punioca i polimera biće velika, tako da će gorivo imati karakteristike visoko umreženog, krtog materijala umesto željenog visokoelastičnog. Imajući to u vidu, veoma je važan izbor tipa i količine bonding agensa. U njegovom prisustvu sprečava se ispadanje čestica oksidatora iz polimerne matrice, što vizuelno može biti praćeno pomoću elektronskog mikroskopa [1].

Bonding agensi vezuju se za polimer na različite načine. Oni mogu homopolimerizovati oko punioca na kome se adsorbuju ili ga prevlače. Ova reakcija ne sprečava „dewetting“. Drugačije delovanje bonding agensa jeste da može hemijski reagovati sa oksidatorom, pri čemu se stvara amonijak u sistemu sa amonijum-perhloratom i obezbeđuje dobra veza između veziva i punioca. Takođe, postoji mogućnost da se formira hemijski kompleks između veziva i punioca.

U svakom slučaju, poželjno je da bonding agensi ostvaruju interakciju između veziva i punioca, da su pogodni za korišćenje sa različitim tipovima polimera i punioca kao i da su bezbedni za rad.

Postoje mnogi tipovi bonding agensâ, ali oni u potpunosti ne ispunjavaju zahteve. Najčešće su korišćeni materijali na bazi cijanoamina (2,3-dihidroksi-propil bis-2-cijanoetilamin), metilaziridinil fosfin oksida-MAPO (MT₄), etanolamina (cikloheksildietanolamin, trietanolamin) i amina (trietilentetramin, tetraetilentetramin) [2].

Nedostaci koji se ispoljavaju kod navedenih tipova jedinjenja su sledeći: jedinjenja bazirana na cijanoaminima su veoma bazna i stvaraju amonijak za vreme mešanja sa polimerom, menjaju konzistenciju mase koja postaje „suva“ (konzistencija šlaga), zahtevaju duže vreme mešanja i imaju smanjenu rastvorljivost u polimeru. MAPO obezbeđuje dodatna mesta razgranjavanja a etanolamini daju mekša goriva [1].

Hidantoini se javljaju kao novija grupa bonding agensâ. Osnovna struktura ovih jedinjenja sadrži strukturu imidamid-urea preko koje se ostvaruje interakcija između polimera i oksidatora. Funkcionalne grupe na hidantoinu moraju biti reaktivne ili kompatibilne sa funkcionalnim grupama na vezivnoj komponenti. Često korišćen je N,N-di (2-hidroksietil)-4,4-dimetil hidantoin (DHE), koji se vezuje kao kompleks između oksidatora i veziva.

Rastvorljivost ovih jedinjenja u polimeru je dobra, a mehaničke osobine na niskim temperaturama su poboljšane.

Korišćenje bonding agenasa naročito je potrebno za goriva i eksplozive na bazi hidroksiterminiranih polibutadiena, s obzirom da su ovi polimeri slabo polarni i da su zbog toga mehaničke osobine veoma slabe. Mehanizam adhezije još uvek nije potpuno razjašnjen. Pokazano je da je jačina adhezije između amonijum perhlorata

ta i HTPB određena efikasnošću kvašenja amonijum perhlorata polimerom i veličinom kohezivne sile u samom polimeru. U proučavanju načina vezivanja amonijum perhlorata i bonding agensa danas se koristi analitička metoda FTIR (Fourier transform infrared spectrometer) [3]. Tako je na osnovu spektralnih promena utvrđeno da se formira vodonična veza između amonijum perhlorata i aziridinskog tipa bonding agensa [1,1-(fenilen dikarbonil)bis(2-metil aziridin)], a jonska u slučaju alkilen poliaminskih derivata (tetraetilentetramin).

Opis eksperimenta

Radi sagledavanja efikasnosti delovanja bonding agensa homogenizovana su goriva na bazi hidroksiterminiranog polibutadiena (HTPB), masene koncentracije 20% i 80% amonijum perhlorata (AP), bimodalne smeše čestica sa srednjim prečnikom od 200 μm i 5 μm u odnosu 1:1.

Kao umrežavajući agens korišćen je toluendiizocijanat (TDI) ili izoforondii-zocijanat (IPDI) pri odnosu ekvivalenta funkcionalnih grupa NCO/OH=0.90. U sastavima je korišćeno 30 masenih delova dioktiladipata (DOA) i 1,5 deo fenil-β-naftilamina (F-β-NA) na 100 delova veziva HTPB.

Goriva su homogenizovana na 60°C, a umrežavana na 70°C.

Ispitivanja mehaničkih karakteristika pri zatezanju obavljena su na kidalici tipa Instron 1122 na JANAF C epruvetama, brzinom istezanja 50 mm/min.

Za merenje viskoziteta neumreženog goriva korišćen je Brookfieldov HBT viskozimetar, pri brzini okretanja vretena 5 o/min i temperaturi 60°C.

Prema potrebi korišćen je i katalizator reakcije umrežavanja feriacetilacetona (FeAA).

Za komparaciju efikasnosti bonding agensâ (BA) različite strukture na mehaničke karakteristike pri istezanju korišćeni su trietilentetramin (TET), tris (2-metil aziridinilfosfin oksid) (MAPO) i N,N-di(2-hidroksietil)-4,4-dimetilhidantoin (DHE).

Sastavi goriva kod kojih je obavljen ispitivanje prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1
Sastavi KRG

Oznaka sastava	Tip umreživača	Tip BA	Količina BA (mas. %)	Količina FeAA, (mas. %)
1661	IPDI	-	-	-
1662	IPDI	DHE	0,50	-
1667	IPDI	DHE	0,20	0,004
1668	IPDI	DHE	0,10	0,003
1669	IPDI	DHE/MAPO	0,10/0,10	0,002
1695	TDI	-	-	0,002
1936	TDI	DHE	0,20	0,002
1697	TDI	DHE	0,20	0,001
1698	TDI	DHE	0,30	0,001
1702	TDI	TET	0,10	0,001
1714	TDI	TET	0,05	0,001
1715	TDI	MAPO	0,20	-
1716	TDI	TET/MAPO	0,05/0,20	-
1719	TDI	DHE/MAPO	0,10/0,10	-

Reakcija umrežavanja HTPB polimera sa umreživačima TDI i IPDI odvija se dovoljnom brzinom i nije potrebno koristiti katalizator reakcije umrežavanja [4]. Pri upotrebi hidantoina karakteristike neumreženog sastava potpuno se menjaju. U zavisnosti od količine dodatog DHE menjaju se konzistencija, odnosno reološke karakteristike neumreženog goriva i brzina umrežavanja. Sastav 1662 sa 0,5% DHE ima konzistenciju šlaga zbog ostvarenih sekundarnih veza koje se ne raskidaju ni pri dodatku IPDI. Ni posle 24 časa proces umrežavanja ne dostiže fazu želiranja, pa je neophodno u sastave

uključiti katalizator reakcije umrežavanja. Zbog ovakvog efekta uređeni su sastavi sa manjim sadržajem DHE uz dodatak FeAA. S obzirom na to da obe ove komponente uslovljavaju brzinu umrežavanja, odnosno stepen umreženosti, merjenja mehaničkih osobina goriva vršena su za dva intervala.

Trietilentetramin ostvaruje drugačije veze sa komponentama goriva, katalizuje reakciju umrežavanja, tako da ne zahteva primenu FeAA.

Rezultati ispitivanja i diskusija

Za ocenu mehaničkih karakteristika goriva razmatrani su parametri dobijeni iz testa jednoosnog zatezanja uzoraka:

σ_m – zatezna čvrstoća pri maksimalnoj sili,

ϵ_m – relativno izduženje pri maksimalnoj sili,

ϵ_b – relativno izduženje pri prekidu,

E – modul elastičnosti pri istezanju 2% do 4%,

W_b – energija potrebna za prekid,

Efikasnost delovanja bonding agensa procenjivana je na osnovu parametara ϵ_b/ϵ_m , $\Delta\epsilon_{mx}$, W_b :

$$\Delta\sigma_{mx} = (\sigma_m^e - \sigma_m^n) / \sigma_m^n$$

$$\Delta\epsilon_{mx} = (\epsilon_m^e - \epsilon_m^n) / \epsilon_m^n$$

n – bez bonding agensa,

e – sa bonding agensom.

Efikasnost bonding agensa je veća ukoliko se smanjuje vrednost ϵ_b/ϵ_m , što znači da se poboljšava adhezija polimera i punioca i ako se povećavaju vrednosti $\Delta\epsilon_{mx}$, $\Delta\sigma_{mx}$ i W_b .

Promene mehaničkih osobina na različitim temperaturama nisu linearne, jer su posledica temperaturske promene

jačina veza između polimernih lanaca i jačine veze između polimera i oksidatora. Zbog rezultujućeg ravnotežnog delovanja ovih efekata i efikasnost bonding agensa je temperaturno zavisna.

Rezultati ispitivanja mehaničkih osobina jednoosnim zatezanjem goriva na bazi IPDI umreživača za različite temperature prikazani su u tabelama 2, 3 i 4.

Rezultati pokazuju da referentni sastav bez bonding agensa (1661) ima veoma niske vrednosti zatezne čvrstoće. DHE u količini od 0,1% i 0,2% na 25°C posle 192 sata umrežavanja ostvaruje povećanje ove veličine za 22%, odnosno 54%, a istovremeno povećanje vrednosti izduženja za 59%, odnosno 34%. Manje povećanje vrednosti relativnog izduženja za veći

Mehaničke osobine KRG (HTPB/IPDI) na 25°C

Tabela 2

Sastav	Vreme umrež. (h)	σ_m (daN/cm ²)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	$E_{2-4\%}$ (daN/cm ²)	$\Delta\sigma_{mx}$	$\Delta\epsilon_{mx}$	ϵ_b/ϵ_m	W_b (J)
1661	120	3,60	44,3	63,9	20,51	-	-	1,44	0,91
	192	4,40	31,4	44,0	34,47	-	-	1,40	0,76
1667	120	6,33	41,6	46,7	27,30	0,76	-0,06	1,12	0,99
	192	6,79	42,1	48,5	28,50	0,54	0,34	1,15	1,14
1668	120	4,89	58,8	77,0	23,22	0,36	0,33	1,31	1,29
	192	5,37	50,0	69,4	29,37	0,22	0,59	1,39	1,48
1669	120	9,02	44,4	49,1	53,48	1,51	0	1,11	1,67
	192	9,38	56,4	59,0	-	1,13	0,80	1,05	-

Mehaničke osobine KRG (HTPB/IPDI) na 50°C

Tabela 3

Sastav	Vreme umrež. (h)	σ_m (daN/cm ²)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	$E_{2-4\%}$ (daN/cm ²)	$\Delta\sigma_{mx}$	$\Delta\epsilon_{mx}$	ϵ_b/ϵ_m	W_b (J)
1661	120	3,29	42,7	58,1	16,41	-	-	1,36	0,74
1667	120	5,49	36,5	40,1	22,41	0,67	-0,14	1,10	0,73
1668	120	4,33	53,4	65,8	18,02	0,32	0,25	1,23	1,06
1669	96	6,66	45,1	47,8	27,46	1,02	0,05	1,06	1,12
	192	7,88	40,3	42,1	39,04	1,40	-0,05	1,05	1,16

Mehaničke osobine KRG (HTPB/IPDI) na -40°C

Tabela 4

Sastav	Vreme umrež. (h)	σ_m (daN/cm ²)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	$E_{2-4\%}$ (daN/cm ²)	$\Delta\sigma_{mx}$	$\Delta\epsilon_{mx}$	ϵ_b/ϵ_m	W_b (J)
1661	120	9,95	26,2	76,7	111,68	-	-	2,93	3,18
	192	12,26	16,6	54,7	180,94	-	-	3,30	2,79
1667	120	16,48	34,6	51,4	116,12	0,65	0,32	1,48	3,30
	192	17,91	34,7	53,9	121,30	0,46	1,09	1,55	3,81
1668	120	13,84	35,6	76,4	156,68	0,39	0,36	2,14	4,61
	192	14,51	28,8	65,4	178,55	0,18	0,73	2,27	4,15
1669	96	17,64	39,7	63,5	215,41	0,77	0,52	1,60	5,07
	192	21,68	36,6	53,3	265,31	0,77	1,20	1,46	5,17

sadržaj DHE upućuje na pretpostavku da se -OH grupe iz DHE uključuju u polimernu mrežu, menjajući stepen umreženosti. S druge strane, zbog visoke polarosti tog molekula verovatno se ostvaruje jonska veza sa amonijum perhloratom.

Vrednosti povećanja σ_m i ϵ_m rezultat su jačanja veze između polimera i oksidatora. Za različiti stepen umreženosti stanje samog polimera je drugačije, što se odražava i na adheziju sa oksidatorom. Potvrda promene jačine adhezione veze je promena vrednosti ϵ_b/ϵ_m . Dodatak DHE u količini od 0,2% za 192 sata umrežavanja menja ovu vrednost sa 1,40 na 1,15, što znači da je povećana deformacija pri kojoj dolazi do formiranja vakuola oko čestica oksidatora.

DHE povećava žilavost goriva, što je potvrđeno povećanjem vrednosti energije potrebne za prekid (W_b).

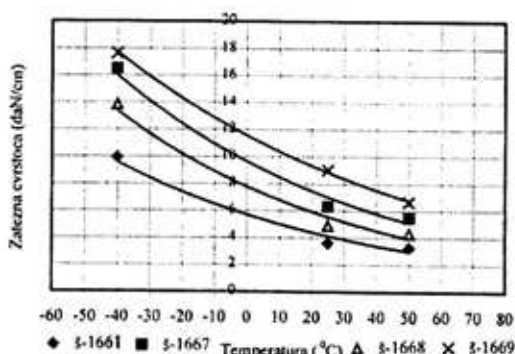
Naročito povoljnom pokazala se kombinacija DHE/MAPO u masenom odnosu 1:1, a u količini 0,2%, što je svakako rezultat ostvarivanja veza sa polimerom i oksidatorom. Za 192 časa umrežavanja porast zatezne čvrstoće u odnosu na nulti sastav iznosi 113%, a izduženja 88%. Značajna interakcija između AP i aziridinskog tipa bonding agensa (MAPO) rezultat je vodoničnih veza koje se na povišenoj temperaturi raskidaju, pa je i pad karakteristika očekivan. Dobijena je najniža vrednost ϵ_b/ϵ_m .

Promena karakteristika za uobičajno temperaturno područje eksploatacije, za 120 sati umrežavanja goriva, prikazana je na slikama 1 i 2.

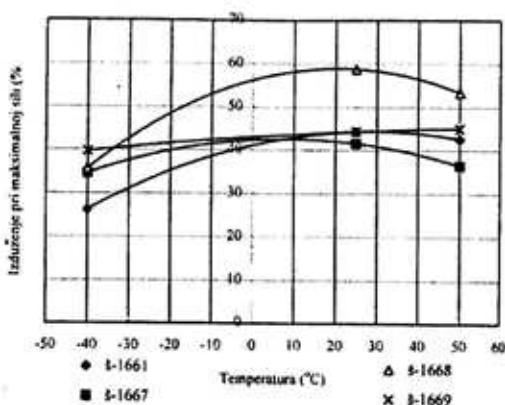
Može se uočiti znatno povećanje zatezne čvrstoće i relativnog izduženja sa primenjenim komponentama. Na povećanje zatezne čvrstoće znatnije utiče kombinacija DHE/MAPO, dok čist DHE u većoj meri povećava izduženje pri maksimalnoj sili.

Pad vrednosti zatezne čvrstoće sa porastom temperature za sve sastave potvrđuje da je vezivanje bonding agensa u najvećoj meri sekundarnog tipa.

Na temperaturi -40°C snižavaju se vrednosti ϵ_m zbog povećane sklupčanosti polimera, što izaziva i lakše odvajanje od oksidatora (vrednosti ϵ_b/ϵ_m veće su nego na sobnoj temperaturi). Istovremeno, zbog jačih veza, koje se prekidaju pri većem primenjenom naponu, polimer ima mogućnosti da se do prekida više istegne, pa su i vrednosti ϵ_b neznatno veće nego na sobnoj temperaturi.



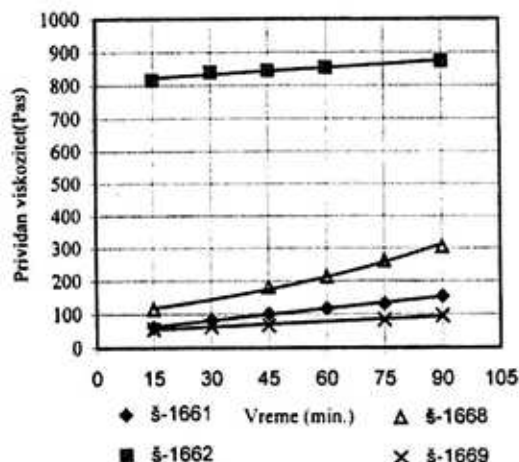
Sli. 1 – Temperaturna promena zatezne čvrstoće KRG HTPB/IPDI (120 sati umrežavanja)



Sli. 2 – Temperaturna promena izduženja pri maksimalnoj sili KRG HTPB/IPDI (120 sati umrežavanja)

Radi ocene uticaja bonding agensa na procesne karakteristike neophodno je meriti viskozitet goriva. Za livena KRG zahteva se relativno nizak viskozitet. Viskozitet goriva zavisi od tipa i količine bonding agensa, pored uticaja ostalih komponenata sastava i procesnih promenljivih. Tip umreživača naročito utiče na brzinu promene viskoziteta, jer određuje brzinu reakcije umrežavanja. Vremenska zavisnost viskoziteta goriva, za sastave sa IPDI, prikazana je na slici 3.

Na nivo viskoziteta znatno utiče i sadržaj DHE i katalizatora reakcije umrežavanja. Sastav 1662 sa 0,5% DHE ima visoke vrednosti viskoziteta, mada ne sadrži FeAA. S obzirom na to da je zbog DHE neophodan katalizator reakcije umrežavanja, koji bi samo ubrzao reakciju i povećao vrednosti viskoziteta, poželjno je koristiti manje količine DHE. Sa količinom DHE 0,2% ostvaruje se pogodna livljivost. Vrednosti su još bolje ako se koristi kombinacija DHE/MAPO. Podešavanjem količine DHE i FeAA može se vršiti korekcija promene viskoziteta



Sl. 3 – Vremenska zavisnost prividnog viskoziteta na 60°C

sa vremenom, odnosno „pot life“. Pre dodatka umreživača gorivo sa DHE ima lošu livljivost zbog jake polarne interakcije između DHE i –OH grupa iz polimera. Kada se doda izocijanat, –OH grupe formiraju derivate izocijanata razbijajući vodonične veze, pri čemu se obnavlja fluidnost sastava.

Na isti način razmatrani su rezultati ispitivanja mehaničkih osobina goriva na bazi HTPB/TDI, koji su prikazani u tabelama 5 i 6.

U obzir su uzeta dva perioda umrežavanja zbog uticaja DHE na brzinu umrežavanja i neophodnost upotrebe katalizatora reakcije umrežavanja. Sastav sa 0,30% DHE i 0,001% FeAA (§-1698) ne obezbeđuje dovoljan stepen umreženosti goriva, pa su vrednosti zatezne čvrstoće veoma niske, čak niže u odnosu na nulti sastav. Proces umrežavanja znatno je usporen u prisustvu određene količine DHE, pa bi bilo potrebno utvrditi neophodnu količinu FeAA.

Nulti sastavi sa dva tipa umreživača bez bonding agensa veoma se razlikuju u moći istežanja i modulu elastičnosti, što je posledica strukture umreživača. Sastav sa TDI ima vrednost izduženja pri maksimalnoj sili 12,7%, a sa IPDI 31,4% na kraju procesa umrežavanja. Dodatak 0,10 mas. % odnosno 0,20% DHE u sastavu na bazi HTPB/TDI izaziva povećanje zatezne čvrstoće i do 34% uz povećanje izduženja 239%, čime se umanjuje značaj tipa umreživača na vrednosti ovih karakteristika na sobnoj temperaturi, odnosno vrednosti zatezne čvrstoće i izduženja za oba tipa umreživača postaju bliske.

Za razliku od DHE, aminski tip (TET) i aziridinski tip (MAPO) bonding agensa imaju mnogo veći uticaj na pove-

Sastav	Vreme umrež. (h)	σ_m (daN/cm ²)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	$E_{2-4\%}$ (daN/cm ²)	$\Delta\sigma_{mx}$	$\Delta\epsilon_{mx}$	ϵ_b/ϵ_m	W_b (J)
1695	72	4,41	16,1	22,7	42,47	-	-	1,41	0,38
	144	4,37	12,7	19,1	49,31	-	-	1,50	0,32
1693	96	5,57	49,4	63,5	26,15	0,26 ¹	2,07 ¹	1,28	0,98
	144	5,84	43,1	51,5	28,49	0,34	2,39	1,19	1,11
1697	96	4,95	43,2	54,1	25,2	0,12 ¹	1,68 ¹	1,25	1,06
	144	5,55	44,5	58,7	28,4	0,27	2,50	1,32	1,26
1698	96	3,11	69,5	106,9	14,89	-0,29 ¹	3,32 ¹	1,54	1,31
	120	3,19	65,3	107,1	13,00	-	-	-	1,34
	192	3,73	59,4	84,4	16,83	-	-	-	1,27
	216	3,53	58,6	81,5	16,36	-0,19 ²	3,61 ²	1,39	1,13
1702	96	10,14	16,0	16,6	79,48	1,29 ¹	0	1,03	0,52
	168	9,99	18,0	18,6	64,56	1,26 ²	0,12 ²	1,03	0,57
1714	72	8,56	13,3	14,6	86,00	0,94	-0,17	1,09	0,40
	144	8,25	9,8	10,3	107,46	0,88	-0,22	1,05	0,26
1715	72	10,70	20,0	21,0	81,13	1,42	0,24	1,05	0,74
	96	11,00	20,3	21,1	83,20	1,51	0,10	1,04	0,76
1716	72	9,76	14,0	15,1	83,40	1,21	-0,13	1,08	0,45
1716*	72	7,85	11,8	12,5	84,90	-	-	1,06	0,31
1719	72	10,31	34,3	36,4	53,15	1,34	1,13	1,06	1,31
	144	11,05	38,2	40,4	52,82	1,52	2,01	1,06	1,56

¹ $\Delta\sigma_{mx}$, $\Delta\epsilon_{mx}$ računato prema nultom sastavu za umrežavanje od 72 časa

² $\Delta\sigma_{mx}$, $\Delta\epsilon_{mx}$ računato prema nultom sastavu za umrežavanje od 144 časa

* Sastav ispitan na 50°C

Mehaničke osobine KRG (HTPB/TDI) na -50°C

Tabela 6

Sastav	Vreme umrež. (h)	σ_m (daN/cm ²)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	$E_{2-4\%}$ (daN/cm ²)	$\Delta\sigma_{mx}$	$\Delta\epsilon_{mx}$	ϵ_b/ϵ_m	W_b (J)
1695	72	14,54	14,9	40,5	164,67	-	-	-	2,19
	144	13,46	14,8	36,3	152,71	-	-	-	1,79
1693	96	18,68	25,7	62,7	155,06	0,28 ¹	0,73 ¹	2,44	4,99
	144	19,25	25,3	51,0	197,98	0,43	0,71	2,02	4,12
1697	96	17,29	22,9	60,7	187,93	0,19 ¹	0,54 ¹	2,65	4,57
	144	18,42	22,8	56,7	200,34	0,37	0,54	2,49	4,47
1715	72	19,30	11,9	33,8	295,29	0,32	-0,20	2,84	2,79
	96	19,48	12,4	30,4	278,12	0,45 ²	-0,16 ²	2,45	2,52
1716	72	21,82	14,3	25,0	265,73	0,50	-0,04	1,75	2,17
1719	72	21,04	26,0	52,4	233,65	0,45	0,74	2,01	5,04
	144	22,42	26,1	48,3	227,9	0,67	0,76	1,85	4,72

¹ $\Delta\sigma_{mx}$, $\Delta\epsilon_{mx}$ računato prema nultom sastavu za umrežavanje od 72 časa

² $\Delta\sigma_{mx}$, $\Delta\epsilon_{mx}$ računato prema nultom sastavu za umrežavanje od 144 časa

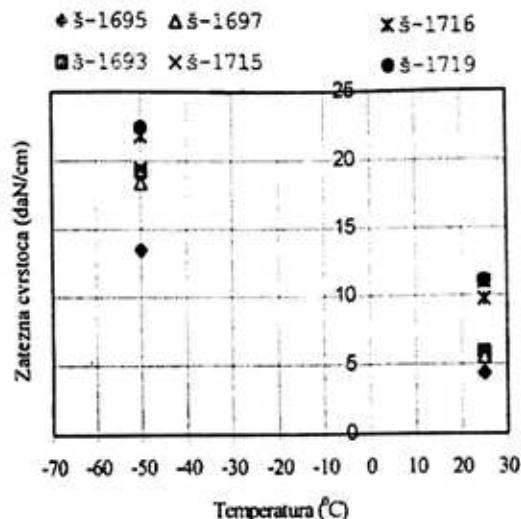
ćanje zatezne čvrstoće goriva sa zane-marljivim uticajem na izduženje goriva. Tip dodatka i njegova količina uslovlja-vaju način vezivanja i formiranje struktu-re koja je odgovorna za vrednosti meha-ničkih karakteristika.

TET u količini od 0,05% (š-1714) povećava zateznu čvrstoću 88% i snižava izduženje 22%, dok za 0,10% (š-1702) povećava zateznu čvrstoću 126% i izdu-ženje 12%.

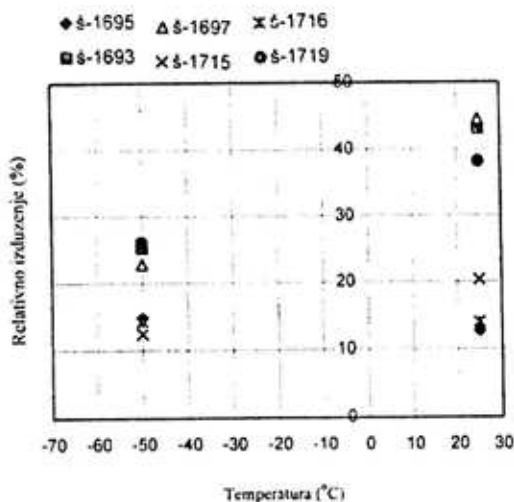
MAPO u količini od 0,20% (š-1715) povećava zateznu čvrstoću 151% i izduženje 10%. Oba ova dodatka ostva-ruju jaku adheziju polimera sa oksidato-rom, što se potvrđuje znatnim sniženjem vrednosti ϵ_v/ϵ_m .

Kombinacija TET i MAPO (š-1716) ima isti uticaj kao pojedinačne komponente.

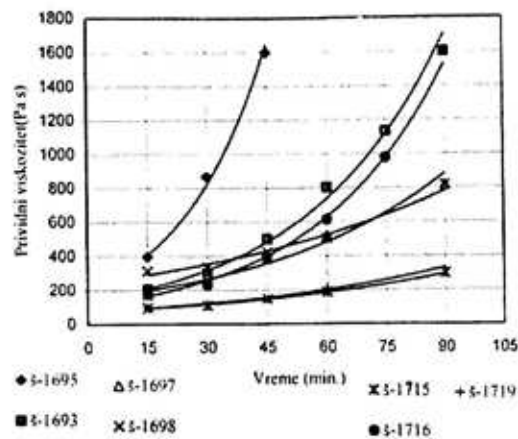
I kod goriva na bazi HTPB/TDI po-tvrđena je posebna efikasnost kombina-cije DHE i MAPO bonding agensa. Po 0,10% svakog dodatka (š-1719) izaziva povećanje zatezne čvrstoće 152% i izdu-



Sl. 4 - Temperaturna promena zatezne čvrstoće KRG HTPB/TDI



Sl. 5 - Temperaturna promena izduženja pri maksimalnoj sili KRG HTPB/TDI



Sl. 6 - Vremenska zavisnost prividnog viskoziteta za KRG HTPB/TDI na 60°C

ženja pri maksimalnoj sili 201%, što predstavlja veliko poboljšanje karakteri-stika istezanja.

Uticaj primenjenih dodataka na vrednosti zatezne čvrstoće i izduženja pri maksimalnoj sili na različitim temperatu-rama prikazan je na slikama 4 i 5. Najve-ća vrednost zatezne čvrstoće, kao i najve-ća vrednost $\Delta\sigma_{max}$, ostvarena je sa upotre-

bom kombinacije DHE/MAPO. Postignute su značajne vrednosti istezanja na -50°C za DHE i kombinaciju DHE/MAPO, ali u apsolutnoj vrednosti manje nego za IPDI, što je i očekivano. Sa dodacima MAPO i TET postignuta su znatna poboljšanja zatezne čvrstoće goriva bez poboljšanja vrednosti izduženja goriva.

Sa slike 5 vidi se da DHE znatno povećava izduženje na svim temperaturama, MAPO samo na sobnoj temperaturi, a TET ne utiče značajnije na promenu ove veličine. U reološkom smislu sastavi sa primenjenim bonding agensima potpuno su prihvatljivi za izradu goriva postupkom livenja. DHE snižava vrednosti viskozitet, kao i brzinu promene viskoziteta. Ovo sniženje se jasno vidi na slici 6 za sastave š-1693, š-1697, š-1698 u odnosu na nulti sastav š-1695. U ovu grupu spada i sastav sa kombinacijom MAPO/TET.

Najniže vrednosti viskoziteta dobijene su ako se koristi sam MAPO ili njegova kombinacija sa DHE (š-1715 i š-1719).

Zaključak

U radu je dokazano da je za poboljšanje mehaničkih osobina pri istezanju goriva na bazi AP/HTPB neophodno koristiti određene dodatke (bonding agense) koji doprinose uspostavljanju jačih veza između polimera i čvrstih komponenata. Hemijska struktura dodataka određuje stepen poboljšanja mehaničkih osobina KRG.

Utvrđeno je da DHE znatno poboljšava kvalitet goriva u opsegu temperatura primene goriva, od -50°C do 50°C . Njegovo korišćenje zahteva da se pri umrežavanju sa IPDI ili TDI koristi katalizator

reakcije umrežavanja, FeAA ili njemu sličan po aktivnosti.

Sa primenom DHE vrednosti izduženja goriva pri maksimalnoj sili na sobnoj temperaturi su u oblasti od 40% do 50% za oba korišćena tipa umreživača. Na taj način znatno je umanjena razlika u njihovoj strukturi, koja ima veliki uticaj na vrednosti mehaničkih osobina. Za primenjene količine DHE poboljšanje istezanja pri maksimalnoj sili je do 60% za goriva umrežavana IPDI-om, odnosno do 250% za goriva umrežavana TDI-om.

Suprotno DHE, aaminski (TET) i aziridinski (MAPO) bonding agensi u gorivu sa TDI umreživačem povećavaju zateznu čvrstoću i do 150%, uz beznačajnu promenu vrednosti istezanja goriva.

Utvrđena je posebna efikasnost kombinacije DHE/MAPO kod goriva sa oba tipa umreživača. Kod sastava na bazi HTPB/IPDI ostvarena su poboljšanja zatezne čvrstoće za 113%, a izduženja pri maksimalnoj sili 80%, dok kod sastava na bazi HTPB/TDI ove vrednosti iznose 152% i 201%.

Pored promene apsolutnih vrednosti istezanja goriva ostvareno je poboljšanje sile adhezije polimera i punioca, što uslovljava pomeranje „dewetting“ procesa prema višim silama, a što je potvrđeno smanjenjem vrednosti ϵ_b/ϵ_m .

Analizirani sastavi sa oba tipa umreživača i primenjenim dodacima imaju povoljne vrednosti viskoziteta koje obezbeđuju primenu tehnologije livenja. U reološkom smislu najpovoljnija je kombinacija DHE/MAPO, sa kojom analizirani sastav sa 80 mas. % AP u periodu od 90 minuta ostvaruje viskozitet do 300 Pa s.

Dobijeni rezultati pokazuju da primenjeni dodaci znatno poboljšavaju mehaničke osobine kompozitnih raketnih goriva na bazi HTPB prepolimera, kao i da obezbeđuju takve reološke osobine koje omogućavaju izradu ovih goriva tehnologijom livenja.

Literatura:

- [1] Consaga, J.: Dimethyl Hydantoin Bonding Agents in Solid Propellants. US Pat. 1980, no. 4, p. 214, 928.
- [2] Sokolov, M.; Vujčić, M.: Uticaj sastava na karakteristike pri istezanju goriva na bazi hidroksiterminiranog polibutadiena, 1983, OP-235, st. 17.
- [3] Keiichi, H.; Akira, I.: Enhancement of Matrix/Filler Adhesion in HMX/HTPB Composite Propellant. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1985, no 10, p. 176.
- [4] Sokolov, M.: Kompozitna raketna goriva na bazi hidroksiterminiranih polibutadiena. 1981, TI-612, st. 27.