

ISPITIVANJA UTICAJA PARA ACETONA NA MEHANIČKE OSOBINE DVOBAZNIH RAKETNIH GORIVA

UDC: 621.45.07-6 : 547.284.3-134

Rezime:

Ova istraživanja obuhvatila su eksperimentalno i teorijsko izučavanje uticaja delovanja para acetona na mehaničke osobine dvobaznih raketnih goriva. Istraživanja su izvedena na dva definisana dvobazna raketna goriva. Prikazani su rezultati mehaničkih ispitivanja netretiranih i tretiranih dvobaznih raketnih goriva i nastojano je da se objasni uočeni fenomen.

Ključne reči: mehaničke osobine, dvobazno raketno gorivo.

INVESTIGATION OF THE ACETONE VAPOUR INFLUENCE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF DOUBLE BASE PROPELLANTS

Summary:

These investigations included experimental and theoretical study of acetone vapours influence on the propellant mechanical properties. The tests were carried out on two defined propellants. Herein shown are the results of the mechanical tests of both non-treated and treated propellants as well as an attempt to explain the observed phenomenon.

Key words: mechanical properties, double base propellant.

Uvod

Dvobazna raketna goriva (DRG) jesu materije koje u procesu sagorevanja, u relativno kratkom vremenu, oslobađaju veliku količinu gasovitih produkata. Ovako nastali gasoviti produkti sagorevanja pokreću raketu. Da bi se ona kretala zahtevanom putanjom, pogonskom punjenju (od DRG) mora se dati tačno određeni geometrijski oblik, tj. omogućiti kontrolisani dotok produkata sagorevanja. Za vreme trajanja procesa sagoreva-

nja pogonsko punjenje izloženo je mehaničkim naprezanjima usled ubrzanja rakete, rotacije oko uzdužne ose (centrifugalne sile), razlike pritisaka u motoru (erozije baruta) i dr. Ukoliko u toku leta rakete dođe do loma pogonskog punjenja, tada dolazi do nekontrolisane promene u količini nastalih gasovitih produkata sagorevanja, što ima za posledicu nekontrolisanu promenu u parametrima putanje rakete, a može dovesti i do njenog razaranja. Odavde se vidi važnost kvantitativnog i kvalitativnog poznavanja meha-

ničkih naprežanja kojima je izloženo pogonsko punjenje (određenog geometrijskog oblika) u datom raketnom motoru, radi izbora DRG odgovarajućih mehaničkih osobina [1].

U praksi se može javiti slučaj da DRG zadovoljavajućih kinetičkih osobina mora imati bolje mehaničke osobine od postojećih. To može biti slučaj npr. kod impulsnih raketnih motora, gde odgovarajuće kinetičke osobine poseduju jedan do dva barutna sastava, ali imaju niže vrednosti mehaničkih osobina od zahtevanih. Ukoliko bi promenom u sastavu (npr. povećanjem masenog udela nitroceluloze) dobili porast u mehaničkim osobinama, tada bi izgubili zahtevane kinetičke ili toplotne osobine. U ovom radu učinjen je pokušaj da se poboljšaju mehaničke osobine na nekoliko DRG, koji nalaze ili bi mogli naći primenu u impulsnim raketnim motorima, ne menjajući sastav DRG, tj. ne menjajući značajnije njihove kinetičke osobine.

Osnovu za pokušaje iznalaženja poboljšanja mehaničkih osobina predstavljala su zapažanja da se pod dejstvom para organskih rastvarača (npr. acetona) bitno menjaju mehaničke osobine DRG, tako da su uočeni fenomeni pobudili interes i za detaljnija proučavanja.

Dvobazna raketna goriva, koja su razmatrana, proizvedena su postupkom ekstruzije (presovanja), čiji je postupak proizvodnje odavno poznat [2, 3].

Pored nitroceluloze (NC), nitroglicerina i hemijskog stabilizatora kao osnovnih komponenti, koje su sastavni deo svakog DRG, barutna masa sadrži i plastifikatore, balističke i tehnološke aditive.

Želatinizacija nitroceluloze

Želatinizacija NC je od fundamentalnog značaja za njenu primenu koja je ogromna [4]. Nitroceluloza se dobija esterifikacijom celuloze, što je karakterističan primer topohemijske reakcije [4], tj. reakcije čvrste faze u tečnoj sredini, bez razlaganja, čak i bez izmene strukture te čvrste faze.

Prostorni izgled NC razlikuje se od prostornog izgleda celuloze. Razlog je uvođenje voluminoznih NO_2 grupa, koje mogu zauzimati razne položaje, jer postoji mogućnost slobodne rotacije oko veza C-O i O- NO_2 .

Nitroceluloza i dalje zadržava vlaknastu strukturu, ali je stereoregularnost mnogo manja nego kod celuloze, posebno zbog mogućih različitih prostornih položaja bočnih nizova (O- NO_2 grupa) [5]. Dakle, sa porastom razgranatosti (porastom broja O- NO_2 grupa), tj. porastom procenta azota smanjuje se udeo kristalichnosti, odnosno dolazi do razmicanja lanaca NC. Time se i objašnjava različita rastvorljivost NC u funkciji stepena nitracije.

U svojoj strukturi NC sadrži zone u kojima je kristalična i zone u kojima je amorfna. Pristupačnost ovih zona delovanju agensa je različita, što se u velikoj meri odražava na proces želatinizacije. Kada je NC suva ona je opasan eksploziv, osetljiv na udar i trenje. Njena primena je rešena tek kada je njen oblik sitnih pahuljica transformisan u želatinisanu, pravu plastičnu masu, čije je sagorevanje relativno sporo i kontrolisano po paralelnim slojevima [4].

Da bi se izvršila želatinizacija NC mora postojati afinitet između NC i mo-

lekula sposobnih da se „vežu“, ne razarujući u potpunosti strukturu NC. Ostvareni gel mora biti hemijski stabilan i otporan na povratne procese migracije želatinizatora na površinu.

Postoji više postupaka želatinizacije NC. Spomenućemo dva i to pomoću „rastvarača“ ketonskog tipa i teško isparljivih plastifikatora tipa „nitroestara“. Pri želatinizaciji rastvaračem ketonskog tipa po obavljenoj želatinizaciji rastvarač se odstranjuje iz NC. To su rastvarači koji nakon obavljene funkcije želatinizacije bivaju eliminisani iz NC. Tu spadaju: aceton (najaktivniji i rastvara sve tipove NC), etilacetat (takode je pravi rastvarač NC), butilacetat i smeša etiletar-etanol (65:35) koja rastvara NC sadržajem azota od 10,5 mas% do 12,8 mas%. Ovde spadaju i neisparljive materije koje ostaju u barutu: estri ftalne kiseline (dietilftalat i dibutilftalat), triacetin, pojedini nitrili, centralit I i drugi.

Jedno od mogućih objašnjenja delovanja acetona na NC jeste da je pri vezivanju acetona na nitrocelulozu ona kiselog karaktera, a aceton baznog. Svi elektroni u vezama gde je došlo do esterifika-

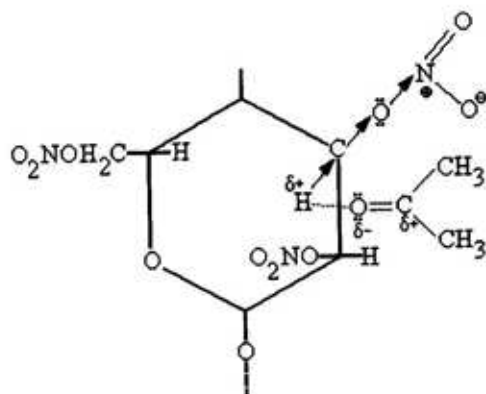
cije pomereni su ka azotu (slika 1) zbog negativnog indikacionog efekta nitro grupa. Zbog toga je vodonikov atom vezan za ugljenik sa izraženim kiselim karakterom, tako da je u stanju da za sebe veže atom sa slobodnim elektronskim parom (tj. za kiseonikov atom u acetonu). Svaki vodonikov atom vezan za sekundarne ugljenikove atome ima više izražen kisel karakter, od vodonikovih atoma vezanih za primarne ugljenikove atome, s obzirom na to da je pomeranje elektrona raspoređeno na jedan vodonikov atom [1]. S druge strane, aceton ima bazni karakter. Elektroni su pomereni ka elektro-negativnom kiseoniku, zbog čega kiseonik ima mali negativni naboj (δ^-), a ugljenik mali pozitivni naboj (δ^+).

S obzirom na kiselo svojstvo vodonikovog atoma iz NC i na bazno svojstvo kiseonika iz acetona, lako se uspostavlja vodonična veza. Ako u NC ima slobodnih hidroksilnih grupa takode bi se mogla uspostaviti vodonična veza sa acetonom.

U radu [6] ustanovljeno je da neisparljivi želatinizatori ketonskog tipa (npr. centralit I) grade vodonične veze sa hidroksilnim grupama NC. Pri želatinizaciji plastifikatorima tipa nitroestara, plastifikator ostaje u konačnom sastavu DRG [4]. U ovu grupu spadaju: nitroglicerina, nitroglikol, dietilenglikoldinitrat, dinitrotoluol i dr. Detaljan prikaz mehanizma želatinizacije dat je u radovima [1, 7].

Već je pomenuto da je najaktivniji rastvarač nitroceluloze aceton. Rastvaranje nitroceluloze odvija se u dve faze, pri čemu je prva faza bubrenje, a druga rastvaranje [1].

Pri bubrenju nitroceluloze molekuli rastvarača mogu difundirati između ma-



Sl. 1 – Delovanje želatinizatora ketonskog tipa na nitrocelulozu

kromolekula NC, pri čemu dolazi do povećanja zapremine i mase NC. Porast mase jednak je masi apsorbiranog rastvarača. Bubrenje NC je istovremeno i kapilarno i molekularno. Kod kapilarnog bubrenja [1] rastvarač prodire u praznine – kanale, pri čemu se micelle razdvajaju.

Kod molekularnog bubrenja [5] rastvarač prodire između makromolekula NC. Nitroceluloza pri neprestanom dotoku rastvarača neograničeno bubri, tj. postepeno gubi svoj oblik i na kraju prelazi u rastvor. Prodirlanjem molekula acetona dolazi do povećanja rastojanja između makromolekula NC, što dovodi do smanjenja broja i jačine poprečnih sekundarnih veza.

Ukoliko se prekine dotok rastvarača pre nego što NC izgubi svoj spoljni oblik dolazi do ograničenog bubrenja NC.

Kada se nabubreloj NC dovodi rastvarač, postepeno dolazi do potpunog raskidanja međumolekulskih veza u NC, (makromolekuli se međusobno potpuno odvoje molekulama rastvarača) pa dolazi do rastvaranja NC. Kada se iz ovakvog rastvora potpuno odstrani rastvarač, NC će ponovo preći u čvrsto stanje, ali sa drugačijim rasporedom makromolekula. Ovakva NC potpuno gubi vlaknastu strukturu [1].

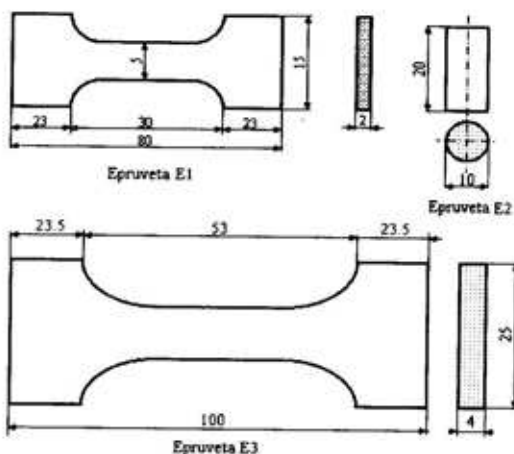
Rezultati eksperimentalnih ispitivanja

Hemijski sastavi i fizičko-hemijske osobine opitnih modela DRG1 i DRG2 prikazani su u radu [1]. Sadržaj čvrstih balističkih aditiva u DRG1 je oko 3%, a u DRG2 oko 4%. Sadržaj NC u oba sastava je isti i iznosi oko 55,5%. U DRG2 ima oko 3% NGL manje nego u DRG1, ali ima oko 3% dietilftalata.

Ispitivanje uticaja delovanja para acetona na mehaničke osobine DRG

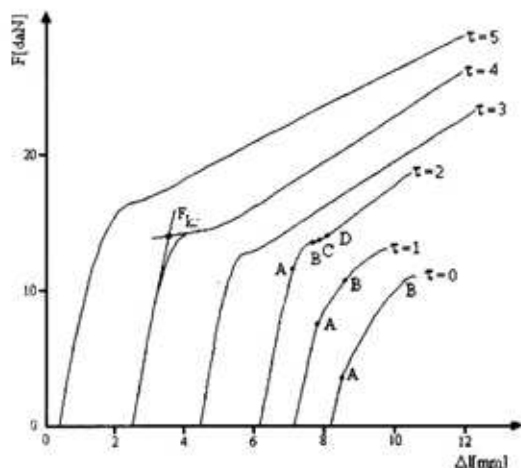
Ova ispitivanja radena su na sastavi- ma DRG1 i DRG2. Epruvete za ispitiva- nje zatezne čvrstoće isecane su iz barut- nog platna, debljine 2 mm, u smeru va- ljanja [1]. Oblik i dimenzije epruveta pri- kazane su na slici 2. Sva ispitivanja me- haničkih osobina, ukoliko nije posebno naznačeno, radena su na normalnoj tem- peraturi.

Epruvete tipa E1 (slika 2) tretirane su delovanjem para acetona u zatvorenoj posudi [1] na temperaturi od 20°C u vre- menu 1, 2, 3, 4 i 5 sati (DRG1), odnosno 1, 2, 3, 4, 5, 6 i 7 sati (DRG2). Nakon za- vršenog tretiranja, epruvete su na 20°C sušene do konstantne mase. Rezultati is- pitivanja jednoosnim zatezanjem, pri br- zini hoda hvataljki 100 mm/min, kao srednje vrednosti 5 merenja (DRG1), od- nosno 7 merenja (DRG2), prikazani su u tabeli 1. U tabeli 1 su: σ_z – prekidna zatez- na čvrstoća, ϵ – prekidna deformacija, σ_k – kritična zatezna čvrstoća i τ – vreme tretiranja. Kritična zatezna čvrstoća uzimana



Sl. 2 – Epruvete za ispitivanje mehaničkih osobina

je u tački pojave prvog maksimuma na krivoj sila (F) – apsolutna deformacija (Δl), ukoliko je postojao ili u tački preseka tangenti na krivu $F = f(\Delta l)$ (slika 3).



Sl. 3 – Karakteristični oblici krivih sila – deformacija pri zatezanju za DRG1

Tabela 1

Mehaničke osobine DRG1 i DRG2 za razna τ

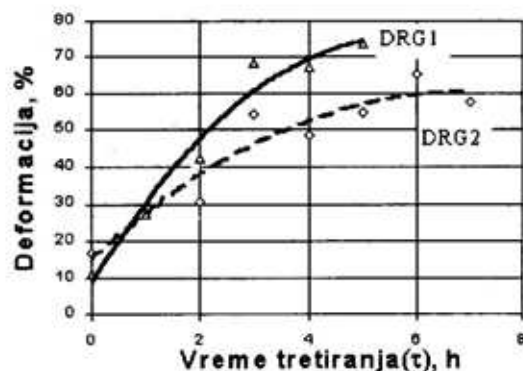
σ_z (daN/cm ²)		ϵ (%)		σ_k (daN/cm ²)		τ (h)
DRG1	DRG2	DRG1	DRG2	DRG1	DRG2	
140,8	211,6	27,6	-	112,8	-	1
179,4	238,6	42,2	30,8	144,6	177,0	2
245,4	388,3	68,4	54,3	146,0	188,4	3
215,4	358,2	67,4	48,4	133,6	188,6	4
278,8	394,1	73,8	54,6	162,0	203,3	5
-	474,5	-	65,1	-	212,6	6
-	415,5	-	57,4	-	-	7
127,4	164,8	10,9	16,7	-	-	0

Karakteristični oblici krivih $F=f(\Delta l)$ prikazani su na slici 3, a σ_z , ϵ i σ_k u funkciji τ na slikama 4, 5 i 6.

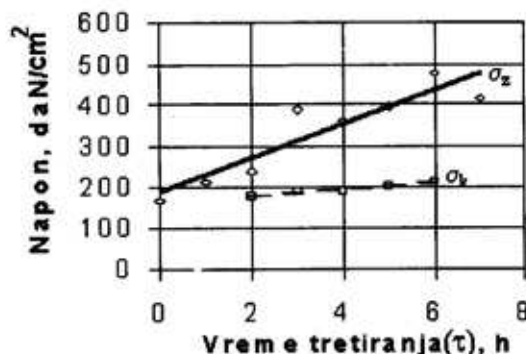
Prikazani rezultati pokazuju promene karaktera krivih $F = f(\Delta l)$ (slika 3) i povećanje zatezne, kritične zatezne čvrstoće i prekidne deformacije, za DRG1 i



Sl. 4 – Zatezna i kritična zatezna čvrstoća DRG1 u funkciji τ



Sl. 5 – Prekidna deformacija DRG1 i DRG2 u funkciji τ



Sl. 6 – Zatezna i kritična zatezna čvrstoća DRG2 u funkciji τ

DRG2, sa povećanjem vremena tretiranja (slike 4, 5 i 6).

σ_z (daN/cm ²)		ϵ (%)		τ (h)		Primedba
DRG1	DRG2	DRG1	DRG2	DRG1	DRG2	
127,4	164,8	10,9	16,7	0	0	bez naknadnog valjanja
115,4	160,6	10,1	16,4	0	0	sa naknadnim valjanjem
194,7	310,1	19,4	45,0	5	3,5	bez naknadnog valjanja
128,4	162,2	12,9	14,8	5	3,5	sa naknadnim valjanjem

Uticao naknadnog termičkog i mehaničkog tretmana DRG na efekte delovanja para acetona

Dobijeni rezultati pokazali su da delovanje para acetona dovodi do znatnog povećanja mehaničkih osobina DRG. Međutim, DRG u obliku barutnih ploča javljaju se u proizvodnji kao međufazni proizvod od kojeg se ekstruzijom oblikuju pogonska punjenja zahtevanih oblika i dimenzija.

S obzirom na to da su DRG termoplastični materijali, ovo oblikovanje se obavlja na povišenoj temperaturi mehaničkim delovanjem na prethodno pripremljene barutne mase. Dakle, naknadni termički i mehanički tretman može uticati na efekte ostvarene delovanjem para acetona, pa su sprovedena ispitivanja uticaja dalje prerade barutnih ploča na efekte ostvarene delovanjem para acetona. Ova ispitivanja vršena su na barutnim pločama od DRG1 i DRG2, koje su prethodno tretirane 5, odnosno 3,5 sati para acetona i isecane epruvete tipa E1.

Tretirane i osušene barutne ploče propuštane su 18 puta kroz valjke zagrejane na 98°C. U toku ovog valjanja uzeti su uzorci barutnog platna i iz njih isečene epruvete tipa E1. Ispitane mehaničke osobine, za DRG1 i DRG2, navedene su u tabeli 2.

Posle valjanja i formiranja svitka izvršeno je oblikovanje ekstruzijom i dobijena su pogonska punjenja u obliku punog cilindra prečnika 31,5 mm koja su sečena na dužinu 110 mm. Iz ovih punjenja isecane su epruvete tipa E2 i E3 (slika 2), a dobijene mehaničke osobine navedene su u tabelama 3, 4 i 5.

U tabelama 3 i 5 σ_p označava maksimalnu čvrstoću na pritisak, σ_{pk} kritičnu čvrstoću na pritisak i E modul elastičnosti. On je određivan povlačenjem tangente na početni (linearni) deo krive i izračunavanjem nagiba tangente.

Tabela 3
Mehaničke osobine DRG1 nakon ekstrudovanja

σ_p (daN/cm ²)	σ_{pk} (daN/cm ²)	E (daN/cm ²)	τ (h)	Primedba
306,0	96,6	2708	5	epruvete tipa E2
292,2	79,8	2767	0	epruvete tipa E2

Tabela 4
Mehaničke osobine DRG2 nakon ekstrudovanja na 29°C

σ_z (daN/cm ²)	ϵ (%)	τ (h)	Primedba
153,2	19,2	0	epruvete tipa E3
142,5	18,1	3,5	epruvete tipa E3

Tabela 5
Mehaničke osobine DRG2 nakon ekstrudovanja na 50°C

σ_p (daN/cm ²)	σ_{pk} (daN/cm ²)	τ (h)	Primedba
141,6	18,0	3,5	epruvete tipa E2
141,5	18,8	0	epruvete tipa E2

Rezultati ispitivanja pokazuju da naknadna prerada i tretiranih i netretiranih DRG1 i DRG2, bilo ponovo u barutne ploče (tabela 2), bilo u ekstrudovana pogonska punjenja (tabele 3, 4 i 5) izaziva značajne promene u mehaničkim osobinama tretiranih i male promene kod netretiranih DRG. U svim slučajevima, pri naknadnoj preradi, dobijene vrednosti mehaničkih osobina čak su malo ispod odgovarajućih vrednosti netretiranih, odnosno neprerađivanih DRG. Verovatni uzrok ovom padu mehaničkih osobina jeste degradacija makromolekula NC usled mehaničkog tretmana.

Analiza rezultata

Želatinizacija NC nitroglicerinom u procesu izrade DRG obavlja se termičkim i mehaničkim tretmanom barutne mase, pri čemu ona dobija željeni geometrijski oblik, a izrađeni DRG definišu fizičku strukturu. Po završetku izrade DRG, u toku odležavanja, dolazi do izvesne kontrakcije po dužini u smeru primenjene spoljne sile i do ekspanzije po širini punjenja, dakle, normalno na smer primenjene sile. Ovaj proces naziva se relaksacija naprezanja. Kako se proces relaksacije ne može u potpunosti ostvariti u nekom konačnom vremenu, u DRG zaostaju unutrašnji naponi. Kada se DRG podvrgne delovanju para acetona dolazi do njegovog bubrenja. Naime, molekuli acetona difunduju u DRG, interreaguju sa aktivnim mestima u NC, razmiču susedne makromolekule, odnosno, stvaraju uslove da delovi makromolekula NC zauzimaju energetski stabilnije konformacione položaje i tako, zavisno od vreme-

na delovanja para acetona, dolazi do potpunije relaksacije unutrašnjih napona u barutu.

Rezultati sprovedenih ispitivanja potvrdili su ovakva razmatranja. Poboljšanje mehaničkih osobina u odnosu na netretirani DRG, npr. DRG1 (za $\tau = 5$ h), iznosi oko 118% za zateznu čvrstoću, a za izduženje oko 570%, dok su odgovarajući porasti mehaničkih osobina za DRG2 (za $\tau = 7$ h) oko 150% za zateznu čvrstoću i za izduženje oko 240%.

Oblici krivih sila – deformacija, koji se dobijaju pri jednoosnom istezanju, razlikuju se od oblika odgovarajućih krivih tretiranih DRG (slika 3). Na početnom delu krivih sila – deformacija netretiranih DRG (slika 3, $\tau = 0$), javlja se linearni deo koji odgovara trenutno povratnoj elastičnoj deformaciji (do tačke A). Dalje se javlja krivolinijski deo, koji odgovara visokoelastičnoj deformaciji (oblast AB).

Oblici krivih sila – deformacija, koji se dobijaju pri jednoosnom istezanju tretiranih DRG, razlikuje se od oblika odgovarajućih krivih netretiranih baruta (slika 3, krive $\tau = 1$, $\tau = 2$, $\tau = 3$, $\tau = 4$ i $\tau = 5$). Sa porastom vremena tretiranja na dijagramima se uočava infleksija. Dakle, na dijagramima sila – deformacija javlja se linearni deo (tačka A na slici 3), koji odgovara trenutno povratnoj elastičnoj deformaciji, zatim krivolinijski deo AB (konveksan u odnosu na apscisnu osu), koji odgovara visokoelastičnoj deformaciji i na kraju se javlja oblast BC koja odgovara visokoplastičnoj deformaciji. U ovoj oblasti dolazi do izvesne orijentacije delova makromolekula (pri delovanju jednoosnog naprezanja) [3, 8]. Ova ori-

jentacija makromolekula (u oblasti CD) izaziva nagli porast sile (tzv. „očvršćavanje“), a što na krivama sila – deformacija odgovara nastajanju drugog linearnog dela krive, počev od tačke D, i u ovoj oblasti dolazi do loma epruvete. Dakle, do loma dolazi pri većim vrednostima sile i deformacije nego kod netretiranih DRG.

Kada se i tretirani i netretirani DRG podvrgne ponovnoj preradi, dolazi do smanjenja mehaničkih osobina u oba slučaja, čak na niži nivo nego što je imao odgovarajući DRG pre ponovne prerade. Moguće objašnjenje je da, pri ponovnom termičkom i mehaničkom tretmanu DRG, dolazi do izvesne orijentacije delova makromolekula NC, što je praćeno ponovnim stvaranjem unutrašnjih napona, kao i do dodatne degradacije makromolekulskih lanaca.

U ovom ispitivanju korišćena su barutna platna debljine 2 mm. Tretiranje barutnog platna većih debljina verovatno bi zahtevalo dugotrajnije sušenje da bi se izbegao uticaj zaostalog acetona, što bi moglo biti predmet nekog budućeg rada.

Zaključak

Rezultat delovanja para acetona na DRG je povećanje stepena želatinizacije NC i potpunija relaksacija unutrašnjih

napona u barutu, pa se kao rezultat javlja poboljšavanje mehaničkih osobina DRG. Delovanje para acetona na DRG pokazuje znatan porast kritične i prekidne zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja. Acetonom tretirana DRG, ukoliko se podvrgavaju naknadnom termičkom i mehaničkom tretmanu, pokazuju smanjenje mehaničkih osobina čak na niži nivo nego što su imala odgovarajuća netretirana DRG pre ponovne prerade.

Može se zaključiti da acetonom tretirana DRG, ukoliko se ne podvrgavaju naknadnom termičkom i mehaničkom tretmanu, treba koristiti za laboraciju u raketne motore. Na taj način zadržava se postignuti visoki nivo mehaničkih osobina.

Literatura:

- [1] Tot, L.: Istraživanje uticaja delovanja para organskih rastvarača na mehaničke osobine dvobaznih raketnih baruta, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, magistarski rad, 1989.
- [2] Maksimović, P. V.: Tehnologija eksplozivnih materijala, Vojnotehnički zavod, Beograd, 1972.
- [3] Miles, F. D.: Cellulose nitrate, Imperial chemical industries limited, 1955.
- [4] Petrović, M.; Hristovski, M.; Mačić K.: XII Simpozijum o eksplozivnim materijalima, Knjiga 1, str. 177–213.
- [5] Stojanović, O.; Stojanović N.: Hemija ugljenih hidrata, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 1979.
- [6] Brodman, B. W.; Lampner, N.; Devin M. P.: J. Appl. Polym. Sci., 26(5), 1981.
- [7] Stojanović, R.: Uticaj tehnoloških parametara želatinizacije na mehaničke karakteristike i prijedlog metoda za određivanje stepena želatinizacije dvobaznih raketnih goriva, Tehnološki fakultet, Novi Sad, magistarski rad, 1988.
- [8] Gulj, V. E.: Struktura i mehaničke osobine polimera, Moskva, 1972.