

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Nikola R. Bobić

**PRIMENA NITRAMINA I NETOKSIČNIH
ADITIVNIH JEDINJENJA U RAZVOJU I
PROIZVODNJI SAVREMENIH EKSPLOZIVA
I BARUTA**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor : **Dr Saša Drmanić, vanredni profesor**
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

Članovi komisije: **Dr Jasmina Nikolić, docent**
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

Dr Slobodan Petrović, profesor emeritus
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

Dr Ljiljana Jelisavac, naučni saradnik
Vojnotehnički institut Beograd

Za izuzetnu pomoć u izradi rada, zahvalnost
dugujem:

- kolegama i saradnicima iz Vojnotehničkog instituta
i Tehničkog remontnog zavoda Kragujevac,
- mentoru, vanrednom profesoru dr Drmanić Saši,
- docentu dr Nikolić Jasmini,

Zbog neizmerne podrške, strpljenja i razumevanja,
disertaciju posvećujem svojoj porodici.

APSTRAKT

U radu je razmatrana hemijska i balistička stabilnosti eksplozivnih materija, sa aspekta bezbedne proizvodnje, skladištenja i upotrebe municije u nacionalnim i svetskim okvirima. Istraživani su uslovi pod kojima će se umanjiti proces autokatalize u barutnoj masi, te hemijska stabilnost baruta održati na potrebnom nivou što duži period. Analiziran je uticaj najčešće upotrebljivanih stabilizatora na kvalitet savremenih baruta, proučavanjem efekta želatinizacije nitroceluloze, uz pomoć skenirajuće elektronske mikroskopije.

Ispitivana je mogućnost i utvrđena opravdanost primene netoksičnih i nekancerogenih komponenti u razvoju i proizvodnji savremenih baruta, kao alternativa za višegodišnju upotrebu dinitrotoluena (DNT), dibutilftalata (DBF) i difenilamina (DFA), koji pokazuju kancerogena svojstva.

Praćenjem migracionih procesa u barutnoj masi potvrđen je negativan uticaj migracije nitroglicerina na balističke osobine baruta i ukupan kvalitet municije. S tim u vezi istraživana je mogućnost izrade barutnih punjenja bez nitroglicerina, sa novim energetskim komponentama – nitraminima. Prikazane su značajne prednosti savremenih baruta niske osetljivosti i „green“ formulacije, koje pozitivno utiču na kvalitet barutnog punjenja, performanse municije i na životni vek cevi artiljerijskih oruđa.

U oblasti eksploziva istraživani su novi eksplozivni sastavi na bazi polimernih veziva, te primena nitramina u proizvodnji savremenih eksploziva. Ispitivanjem fizičko-hemijskih i termohemijskih karakteristika, pomoću standardnih termijskih i spektrofotometrijskih metoda, izvršena je verifikacija recikliranih eksplozivnih punjenja na bazi kompozicije trotil/nitramin.

Proizvođačima baruta i municije date su preporuke za proizvodnju i laboraciju barutnih punjenja minobacačke municije te preporuke za sprovođenje kvalitativnog prijema municije te predaje krajnjim korisnicima.

Ključne reči: municija, nitroceluloza, baruti, stabilizatori, hemijska stabilnost, želatinizacija, eksplozivi, nitramini, PBX eksplozivi.

ABSTRACT

Chemical and ballistic stability of the explosive materials was analyzed from the point of the safe production, storage and use of ammunition in national and international surroundings. The conditions which decrease the autocatalysis of the gunpowder mass and keep the chemical stability on a defined level as long as possible were examined. The influence of the most widely spread stabilizers on the quantity of up-to-date gunpowders was analyzed, by studying of the nitrocellulose gelatinization effect, using the scanning electron microscopy.

The possibility of the use of non-toxic and non-carcinogenic components in the development and production of modern gunpowders was investigated, as an alternative to the application of dinitrotoluene (DNT), dibutyl phthalate (DBP) and diphenylamine (DPA), which show carcinogenic effects.

The negative influence of the nitroglycerine migration on the ballistic properties and on the ammunition quality was confirmed by the following of migration processes in the gunpowder mass. Therefore the possibility of the production of the gunpowder charges without nitroglycerine was investigated. The advantages of the modern gunpowders of low sensibility and "green" formulation, that positively influence the gunpowder charge quality, ammunition duration and performance were presented.

The new **plastic bonded explosives** (PBX explosives) were examined, as well as the applications of nitramines in the modern explosives production. The verification of recycled explosives based on trotyl/nitramine composition was carried out by the investigation of physico-chemical and thermochemical properties using standard spectrophotometric methods.

The suggestions for the production and laboration of the gunpowders charges as well as for the quality ammunition reception and delivery were given to manufacturers of gunpowder and ammunition.

Key words: ammunition, nitrocellulose, gunpowder, stabilizer, chemical stability, gelatinization, explosives, nitramines, PBX explosives.

SADRŽAJ

LISTA SKRAĆENICA I OZNAKA

1. UVOD.....	1
1.1. PREDMET ISTRAŽIVANJA	2
1.2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	3
1.2.1. Istraživanja u svetu.....	3
1.2.2. Istraživanja u zemlji	9
1.3. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	11
1.4. METODOLOGIJA STRAŽIVANJA.....	12
2. TEORIJSKA RAZMATRANJA.....	13
2.1. HEMIJSKA STABILNOST EKSPLOZIVNIH MATERIJ.....	13
2.2. HEMIJSKA STABILNOST BARUTA I RAKETNIH GORIVA	13
2.3. HEMIJSKA EVOLUCIJA BARUTA I RAKETNIH GORIVA.....	16
2.3.1. Dekompozicija nitroceluloze.....	17
2.3.2. Promene hemijskih i fizičko-hemijskih osobina tokom evolucije baruta	20
3. STABILIZATORI I NJIHOV UTICAJ NA DEGRADACIJU BARUTA.....	22
3.1. DIFENILAMIN I NJEGOVI DERIVATI	25
3.2. ETILCENTRALIT I NJEGOVI DERIVATI.....	28
3.3. AKARDITI – STABILIZATORI NA BAZI KARBAMIDA.....	30
4. OCENA I PRAĆENJE HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA I RAKETNIH GORIVA.....	32
4.1. SAVREMENE ANALITIČKE METODE ZA KONTROLU HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA.....	33

4.2. METODE ZA ODREĐIVANJE SADRŽAJA STABILIZATORA.....	34
4.2.1. Metoda tečne hromatografije	36
4.2.1.1. <i>Metoda tečne hromatografije sa masenom</i> <i>spektroskopijom LC/MS</i>	38
4.3. METODE ZA MERENJE TOPLOTNE AKTIVNOSTI BARUTA.....	39
4.3.1. Mikrokalorimetrija.....	39
4.4. KONTROLA HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA I RAKETNIH GORIVA U SVETU.....	42
5. PROCENA VEKA UPOTREBE BARUTA I RAKETNIH GORIVA PRAĆENJEM POTROŠNJE STABILIZATORA	43
5.1. EKSPONENCIJALNI KINETIČKI MODEL – REAKCIJA PRVOG REDA	44
5.2. LINEARNI KINETIČKI MODEL – REAKCIJA NULTOG REDA	46
5.3. EKSPONENCIJANI I LINEARNI KINETIČKI MODEL – REAKCIJA PRVOG I NULTOG REDA.....	47
5.4. KINETIČKI MODEL n-og REDA.....	48
5.5. EKSTRAPOLACIJA PODATAKA SA POVIŠENIH NA TEMPERATURU SKLADIŠTENJA.....	50
5.5.1. Ekstrapolacija primenom Bertolovog izraza.....	50
5.5.2. Ekstrapolacija primenom Arenijusovog izraza.....	51
6. PROCENA VEKA UPOTREBE BARUTA I RG MERENJEM TOPLOTNOG FLUKSA.....	52
7. RAZVOJ SAVREMENIH BARUTA NA BAZI NETOKSIČNIH ADITIVNIH JEDINJENJA.....	53
7.1. JEDNOBAZNI BARUTI BEZ DINITROTOLUOLA	53
7.2. ALTERNATIVNA JEDINJENJA ZA FLEGMATIZACIJU / PLASTIFIKACIJU BARUTA	55
7.3. BARUTI NISKE OSETLJIVOSTI	59

8. RAZVOJ KONVENCIONALNIH EKSPLOZIVA	64
8.1. KARAKTERISTIKE BRIZANTNIH NITROEKSPLOZIVA – ENERGIJA VEZE.....	66
8.2. PRIMENA NITRAMINA U PROIZVODNJI EKSPLOZIVA.....	66
8.2.1. Osetljivost nitramina na mehaničke uticaje.....	68
8.2.2. Sinteza nitraminskih eksploziva.....	68
8.2.3. Flegmatizacija nitraminskih eksploziva.....	69
9. PRAVCI RAZVOJA SAVREMENIH KONVENCIONALNIH EKSPLOZIVA.....	70
9.1. PBX EKSPLOZIVI	71
9.2. TERMOBARIČNI PBX EKSPLOZIVI	75
10. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA.....	80
10.1. ŽELATINIZACIJA NITROCELULOZNIH BARUTA STABILISANIH RAZLIČITIM TIPOVIMA STABILIZATORA	80
10.1.1. Karakterizacija uzoraka baruta	81
10.1.2. Ispitivanje mikrostrukture uzoraka baruta	84
10.1.3. Rezultati i diskusija	90
10.2. ISTRAŽIVANJE MIGRACIONIH PROCESA U BARUTNOM PUNJENJU I NJIHOV UTICAJ NA KVALITET MINOBACAČKE MUNICIJE.....	92
10.2.1 Rezultati ispitivanja i diskusija.....	95
10.2.1.1. <i>Statička ispitivanja</i>	95
10.2.1.2. <i>Fizičko-hemijska ispitivanja</i>	100
10.2.1.3. <i>Ispitivanje kompatibilnosti baruta i celuloidnih školjki</i>	100
10.2.1.4. <i>Ispitivanje hemijske stabilnosti baruta</i>	102
10.2.1.5. <i>Fizičko-hemijska ispitivanja etalon baruta NGB-261</i>	102
10.2.1.6. <i>Fizičko-hemijska ispitivanja baruta, školjki i elemenata pakovanja</i>	103
10.2.1.7. <i>Balistička ispitivanja, merenje vibracija postolja minobacača i merenje pritiska barutnih gasova</i>	104

10.3. VERIFIKACIJA KVALITETA RECIKLIRANIH EKSPLOZIVNIH SASTAVA NA BAZI TNT I NITRAMINA.....	108
10.3.1. Rezultati i diskusija.....	109
10.3.1.1. <i>Ispitivanje hemijskog sastava i termijskih karakteristika uzoraka TH-5 i uzorka TNT.....</i>	109
10.3.1.2. <i>Ispitivanje karakteristika livenog TH-5.....</i>	111
10.3.1.3. <i>Ispitivanje karakteristika granulisanog i presovanog TH-5...</i>	113
11. ZAKLJUČAK.....	116
12. LITERATURA.....	120

LISTA SKRAĆENICA I OZNAKA

AI	Akardit I
AII	Akardit II
AOP-48	Allied Ordnance Publication-48
BDNPA.....	Bis-dinitropropilacetal
BDNPF.....	Bis-dinitropropilformal
CI	Centralit I
CII	Centralit II
DBF	Dibutilftalat
DFA	Difenilamin
DNPA.....	Dinitropropilakrilat
DNT	Dinitrotoluen
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EC	Etilcentralit
ECL	Extruded Composite Low-sensitivity
EDNA	Etilendinitramin
EI	Ekstrudovani-impregnirani
EPA	Environmental Protection Agency
EVA	Etilvinilacetat
FEFO.....	Fluoro-dinitroetilformal
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GAP.....	Glicidil- azid polimer
GC	Gas Chromatography
GPC	Gel Permeation Chromatography
HBX.....	H igh B last E xplosive
HFC	Heat Flow Calorimetry
HMX	H igh M elting E xplosive (oktogen)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HPLC-MS	High Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry
HTPB.....	Hidroksiterminirani polibutadien

IM Insensitive Munitions –neosetljiva municija
LC/MS Liquid Chromatography – Mass Spectrometry
LOVA Low vulnerabiity
MS Mass Spectrometry
NATO North Atlantic Treaty Organization
NC Nitroceluluza
2NDFA 2-nitro-difenilamin
4NDFA 4-nitro-difenilamin
NGL Nitroglicerin
NGB..... Nitroglicerinski barut balistit
NGV Nitrogvanidin
NMR Nuclear magnetic resonance
NNODFA N-nitrozo-difenilamin
NTO..... 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one
PBX **P**lastic **B**onded **eX**plosives
PETN..... Pentaeritritol tetranitrat, Pentrit
PGN..... Poliglicidil-nitrat polimer
PKP Propis o kvalitetu proizvoda
pNMA Para-nitrometilanilin
RDX **R**oyal **D**emolition **E**xplosive (heksogen)
RG..... Raketna goriva
SEM Scanning Electron Microscopy
SORS Standard odbrane Republike Srbije
STANAG Standardization Agreement of NATO
TGA Thermal Gravimetric Analysis
TLC Thin-Layer Chromatography
TFA..... Trifenilamin
TRI Toxic Releases Inventor
UbS Ubojna sredstva
UV Ultravioletni

1. UVOD

Municija je specifična po tome što se, pre eventualne upotrebe, najduži period čuva u skladištima, gde je izložena različitim klimatskim i mehaničkim uticajima. Njen životni vek karakteriše niz promena na sklopovima i materijalima od kojih je sačinjena, što joj prouzrokuje opadanje kvaliteta. U zavisnosti od uslova čuvanja, temperature i relativne vlažnosti vazduha, početnog kvaliteta materijala i drugih faktora, ove promene mogu da se odvijaju brže ili sporije, pri čemu municija može postati nepouzdana i nepodesna za namensku upotrebu, a time i opasna za dalje čuvanje i manipulaciju.

Pored promena koje se mogu uočiti vizuelno, poseban značaj ima hemijska degradacija energetskog materijala u municiji – baruta. Proces degradacije baruta prati oslobađanje toplote, koja se vremenom akumulira, što može dovesti do neželjenog samozapaljenja i akcidenta širokih razmera u skladištima. Masovne eksplozije u skladištima municije širom sveta nisu retkost i vrlo često ih uzrokuje nestabilan barut, tj. onaj barut kod kojeg je hemijska degradacija dostigla kritičnu tačku i uslovila samozapaljenje. Iz navedenih razloga, sa aspekta pouzdanosti pri upotrebi i bezbednosti pri čuvanju, poznavanje i praćenje kvaliteta uskladištene municije je bitan preduslov za bezbedno upravljanje skladištenjem municije. U tom smislu, hemijska stabilnost baruta ima izuzetnu važnost i često je odlučujući parametar kvaliteta municije.

Proizvodnja municije se vrši po laboračnim serijama, pri čemu su ugrađene komponente identične, sa uniformnim karakteristikama. Na taj se način uzorkovanjem i ispitivanjem reprezentativnog uzorka jedne laboračne serije dobijeni rezultat može aproksimirati na celokupnu količinu laboračne serije municije iz koje je uzet uzorak, a koja je bila uskladištena pod istim ili sličnim uslovima.

Značaj koncepta ispitivanja i praćenja stanja kvaliteta municije ogleda se, pre svega, u povećanju bezbednosti njenog skladištenja i stvaranju preduslova za efikasnije upravljanje rizikom u ovom procesu. Ovo je važno i s obzirom na činjenicu da se i u garantovanom roku upotrebe mogu uočiti promene na municiji, usled ekstremnih tretmana ili čuvanja pod nepovoljnim uslovima. Nije zanemariv ni ekonomski aspekt, kada se nakon isteka propisanog roka upotrebe od strane proizvođača, na osnovu sprovedenih ispitivanja, donese odluka o produžetku veka upotrebljivosti.

Definisani zahtevi za primenu eksplozivnih materija u vojne svrhe, koji se odnose na sigurnost pri rukovanju, hemijsku postojanost, termičku stabilnost, minimalnu higroskopsnost, visoku tačku topljenja i sl., neminovno uslovljavaju razvoj savremenih eksplozivnih materija sa novim komponentama, poboljšanih karakteristika. Imperativ u današnjim uslovima predstavlja i činjenica da te komponente budu sasvim ekološki prihvatljive a njihova primena odobrena od strane nadležnih međunarodnih institucija.

1.1. PREDMET ISTRAŽIVANJA

U skladu sa uočenim problemom ograničene hemijske stabilnosti tokom veka upotrebe i bezbednosti tokom izrade baruta, predmet istraživanja obuhvata iznalaženje načina, kojim će se sprečiti, odnosno značajno umanjiti proces autokatalize u barutnoj masi i time održati hemijska stabilnost na potrebnom nivou što duži vremenski period.

Istraživanje će se takođe baviti razvojem i proizvodnjom savremenih baruta sa novim komponentama, poboljšanih karakteristika. Imajući u vidu imperativ da nove komponente budu sasvim ekološki prihvatljive, predmet istraživanja će biti i iznalaženje mogućnosti zamene, do sada neprikosnovenog nitroglicerina u dvobaznim barutima, sa nitraminima, te mogućnosti primene netoksičnih aditivnih jedinjenja, kao zamenitelja onih jedinjenja koja su, od strane Evropske agencije za hemikalije (The European Chemicals Agency-ECHA), proglašena kao visoko kancerogena. Takođe, istraživanje će obuhvatiti i izbor optimalnog stabilizatora za razvoj i proizvodnju savremenih baruta, sa aspekta efikasnosti ali i sve prisutnijih ekoloških zahteva.

Dalje, istraživanje u oblasti eksploziva obuhvata nove eksplozivne sastave, te primenu nitramina u savremenim eksplozivima, odnosno „neosetljivoj“ municiji (IM-Insensitive Munitions). Biće razmotrena i mogućnost recikliranja delaborisanih eksplozivnih punjenja na bazi kompozicije trotil/heksogen, kako bi se, na osnovu rezultata ispitivanja takvih eksploziva, potvrdila mogućnost zamene dugokorišćenog trotila, čija proizvodnja u svetu kontinuirano opada.

1.2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

1.2.1. Istraživanja u svetu

Istraživanje hemijske stabilnosti eksplozivnih materija težišno je usmereno na istraživanja hemijske stabilnosti i procene veka upotrebe i veka trajanja baruta, budući da je stabilnost baruta i raketnih goriva ključni faktor stabilnosti municije u celini.

Na temu istraživanja hemijske stabilnosti i procene veka upotrebe baruta i raketnih goriva, u svetu je najviše radova posvećeno određivanju sadržaja stabilizatora, uglavnom difenilamina (DFA), i njegovih derivata u jednobaznim barutima [1-9]. Deo radova se odnosi i na dvobazne i trobazne barute [10-20], gde se kao stabilizator najčešće koristi centralit. Prvenstveno je vršeno ubrzano starenje baruta na povišenim temperaturama od 50 do 100 °C. U novije vreme istraživanja se uglavnom vrše na nižim temperaturama 50, 60, 65, 70 i 80 °C, jer daju bolju korelaciju rezultata sa rezultatima dobivenim u uslovima prirodnog starenja. Za jednu seriju baruta, na datoj temperaturi, stari se više uzoraka različito vreme, dok se ne postigne potpuna potrošnja osnovnog stabilizatora, difenilamina ili centralita (CI), a često tako dugo, dok se koncentracija mono- nitro derivata koji se koristi kao stabilizator ne svede na nulu.

Na osnovu ubrzanog starenja baruta, određeni su kinetički modeli potrošnje stabilizatora i njihovih derivata [21-24]. Kinetički modeli potrošnje stabilizatora po nultom i prvom redu definisani su pre više od 50 godina. Krajem 20-tog veka, Bon (Bohn) sa saradnicima je definisao novi kinetički model utroška stabilizatora po promenljivom redu (kombinacija reakcija prvog i nultog reda) [21]. Po modelu promenljivog reda smanjenje sadržaja stabilizatora je potpuno opisano, a vreme do potpune potrošnje stabilizatora je ograničeno i može se izračunati, nasuprot eksponencijalnom modelu (reakcija prvog reda), gde je ovo vreme beskonačno. Po ovom modelu, predviđanje veka upotrebe i veka trajanja baruta je znatno poboljšano, naročito za male sadržaje stabilizatora [21].

Bon je definisao kinetičke reakcijske modele potrošnje DFA i njegovih konsektivnih produkata u jednobaznim barutima [25,26]. Ovi modeli omogućavaju ustanovljavanje efektivne koncentracije DFA i uključivanje konsektivnih derivata DFA u prognoziranje veka trajanja baruta [25].

Takođe, istraživani su mehanizmi degradacije sa tri aspekta promena i to: u nitrocelulozi (NC), u stabilizatoru i reakcije između stabilizatora i NC. Ovu problematiku prvi je veoma detaljno istraživao Šreder (Schroeder) [23], zatim Hjuž (Hughes) [24] i Holingvort (Hollingworth) [27], a u novije vreme Lindblom (Lindblom) sa saradnicima [7,28].

Zbog razlike u mehanizmu reakcija na običnim i povišenim temperaturama, deo istraživanja je urađen na normalnoj temperaturi skladištenja. U stvari, izvršeno je simuliranje prirodnog starenja baruta na način da je osnovnim komponentama baruta prvo dodata određena koncentracija stabilizatora, a potom određena količina azot dioksida. Nakon toga analiziran je mehanizam dekompozicije NC, promene u stabilizatoru DFA i reakcije između NC i DFA [29].

Ispitivan je uticaj svetlosti na dekompoziciju DFA i njegovih mono nitro-N-nitrozo jedinjenja. Utvrđeno je da je dekompozicija difenilamina i 2-nitro-N-nitrozo-difenilamina (2-NO₂-N-NO-DFA) brža u osvetljenim nego u malo osvetljenim uslovima, što je dokaz za postojanje fotohemijske dekompozicije. Takođe, pokazalo se da je 4-nitro-N-nitrozo-difenilamin (4-NO₂-N-NO-DFA) stabilniji od 2-NO₂-N-NO-DFA, što se objašnjava stereo smetnjama između N-nitrozo grupe i nitro grupe u položaju - 2. [29].

Posebno je istraživana sadržaj stabilizatora koji garantuje bezbedni vek trajanja baruta [7,28,23,30]. Opšte utvrđeno načelo je da sadržaj stabilizatora (DFA ili CI), pri konstantnoj brzini trošenja treba da bude iznad 0,3 %, pre nego što se barutu posveti posebna pažnja [31-34]. Utvrđeno je da su brzina trošenja stabilizatora i brzina nastajanja toplote opredeljujući parametri za sklonost nekog baruta prema samozapaljenju, i dok su te brzine konstantne ne postoji opasnost od samozapaljenja. Nagla promena brzine trošenja stabilizatora i/ili brzine nastajanja toplote signalizuje početak autokatalize azotnih estara [7,28,35,36].

Istraživana je i balistička stabilnost baruta. Pored činjenice da vremenom opadaju mehaničke karakteristike, utvrđeno je da su hemijska degradacija i smanjenje energetskih karakteristika barutnog punjenja u korelaciji, te da je balistički vek (vek upotrebe) kraći od veka čuvanja bez rizika (vek trajanja) [37,38].

Šreder sa saradnicima je utvrdio da se može identifikovati samo 55-65 % DFA i njegovih derivata u odnosu na početni sadržaj stabilizatora [39], a isti rezultat dobio je i Lindblom [7,28]. Lindblom je pored toga ustanovio da 10 % stabilizatora koji je dodat NC „iščezne”. Proširenim ispitivanjima otkrio je da se ustvari radi o nemogućnosti potpunog ekstrahovanja stabilizatora [7,28]. Naime, on je uporedio rezultate mikrokolorimetrijskih merenja do autokatalize od dve grupe uzoraka baruta, bez stabilizatora. Prvi uzorci su starenjeni različito vreme na 70 °C, zatim je izvršena ekstrakcija stabilizatora i na kraju starenje na 70 °C u mikrokolorimetru do autokatalize. Drugi uzorak je čista NC kojoj uopšte nije dodavan stabilizator i on je odmah staren u mikrokolorimetru „Thermometric 2277 Thermal Activity Monitor“. Utvrđeno je da uzorci baruta iz prve grupe imaju

znatno duže vreme do autokatalize u odnosu na uzorak čiste NC, koje se linearno povećava sa povećanjem vremena starenja pre ekstrahovanja stabilizatora.

Na osnovu ubrzanog starenja na različitim temperaturama izračunata je energija aktivacije [7,28,40], određeni kinetički modeli [21,25] i red reakcije dekompozicije [7,28]. Lindblom je takođe ustanovio značajnu zavisnost promene reda reakcije od temperature, tj. da red reakcije linearno zavisi od temperature i kreće se od 1 na oko 0 °C do 0 na oko 120 °C [7,28].

Najnovija istraživanja posvećena su identifikovanju međuprodukata koji nastaju u reakcijama između DFA i azotnih oksida [41,42] i NC i DFA [7,28,43]. Naime, Šreder je davno (1949. god) primetio nastajanje produkta koji usporava dalju dekompoziciju NC [39]. Međutim, identifikacija ovog jedinjenja ni do danas nije izvršena u potpunosti, već je dato nekoliko hipoteza. Merzevinski (Merzewinski) je pretpostavio da se radi o kompleksu između NC i DFA [41,42]. Bergens (Bergens) je konstatovao postojanje nepoznatog zelenog jedinjenja vezanog za NC [43]. Lindblom je, na osnovu dugotrajnih opsežnih istraživanja najsavremenijim metodama i tehnikama, najpre pretpostavio da se radi o mešavini 1:1, 2-N-difenilamina (2NDFA) i 4-N-difenilamina (4NDFA) [7], ali potom se korigovao hipotezom da se najverovatnije radi o 2,4'-dinitro DFA, koji je verovatno vezan za NC preko azota iz amino grupe [28]. Međutim, eksperimentišući sa NC od drugog proizvođača, pod istim uslovima, Lindblom je dobio drugačije jedinjenje, što je potvrdilo komplikovanost potpunog spoznavanja mehanizma ovih reakcija [28].

Iako je pažnja istraživača ranijih godina bila usmerena na DFA, predmet novijih istraživanja bio je i trifenilamin (TFA), kao stabilizator koji je prvi put upotrebljen još 1937. godine i koji se tom prilikom pokazao kao „dobar“. Naime, u želji da se dobije barut oslobođen nitrozoamina, koji su okarakterisani kao kancerogeni, proizvedeno je preko 30 baruta sa TFA, nad kojima su vršena ispitivanja stabilnosti, uključujući mehanizam dekompozicije, sintezu konsekutivnih produkata dekompozicije i njihova stabilišuća svojstva [44]. Rezultati su pokazali da se TFA može tretirati kao pogodan stabilizator, ali sa dva bitna nedostatka: njegov relativno brzi utrošak u dvobaznim barutima i nizak nivo stabilišućeg dejstva njegovih najvažnijih konsekutivnih produkata. U cilju utvrđivanja mogućnosti stabilizacije baruta sa TFA, u poređenju sa češće korišćenim DFA i akarditom II (Ak II), i mogućnosti korišćenja diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC), kao kvalitativne metode za procenu hemijske stabilnosti goriva, ispitivani su baruti koji sadrže DFA, Ak II i TFA, merenjem gubitka mase termogravimetrijskom analizom, testovima u zatvorenim posudama, metodom DSC i metodom mikrokolorimetrije, odnosno merenja toplotnog fluksa - Heat Flow

Microcalorimetry (HFC). Rezultati ispitivanja pokazali su da baruti koji sadrže TFA pokazuju ograničenu stabilnost u poređenju sa DFA i Ak II. Rezultati dobijeni sa DSC su u skladu sa rezultatima dobijenim korišćenjem opšte prihvaćenih metoda [19].

Novija istraživanja bavila su se i problematikom zamene aromatskih amina (DFA, CI, 2NDFA) sa fenolima [45]. Rezultati su pokazali da su fenoli primenjivi za stabilizaciju dvobaznih baruta, ali u manjem obimu od klasičnih stabilizatora. Istraživanja su vršena korišćenjem mikrokalorimetrije, testa vakuum stabilnosti i praćenjem utroška stabilizatora.

Isto tako vršena su ispitivanja stabilnosti novih modifikovanih dvobaznih baruta, koja sadrže veću količinu nitroglicerina (NG). Rezultati su pokazali da je hemijska stabilnost tih baruta mnogo manja od dvobaznih baruta, naročito u testovima koji su vršeni na visokim temperaturama [46].

Kod dvobaznih baruta, korišćenjem metode visoko performansne tečne hromatografije - High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), istraživan je i uticaj rezorcinola na reakcije stabilizatora (para-nitrometilamin - pNMA) i 2NDFA sa produktima dekompozicije baruta, kojom prilikom je utvrđeno, da rezorcinol, u kombinaciji sa pNMA i 2NDFA predstavlja vrlo dobru formulaciju stabilizatora za dvobazne barute [47].

Samour (Sammour) je istraživao i utvrdio značajan uticaj balističkih modifikatora (olovne i bakarne soli) na reakcije stabilizatora dvobaznih baruta (pNMA i 2NDFA) sa produktima dekompozicije – NO_2 , HNO_2 i HNO_3 [48,49]. Ustanovio je da bakarne soli imaju dramatičan uticaj na utrošak stabilizatora, što podrazumeva da, u slučaju bakarnih jedinjenja, kao modifikatora, stabilizator mora sadržavati rezorcinol, koji će im umanjiti neželjena dejstva. Istovremeno, nivo bakarnih soli mora biti na niskom nivou.

Uticaj plamenogasilca na hemijsku stabilnost baruta, koji sadrže različite stabilizatore i promenljiv sadržaj nitroglicerina istraživali su Petržilek (Petrzilek), Vilker (Wilker), Pantel (Pantel), Štotmajster (Stottmeister) i Skladal (Skladal) [50]. Kao mere hemijske stabilnosti ispitivani su oslobađanje gasova, toplotni fluks i utrošak stabilizatora. Kalijum-bitartarat i natrijum-oksalat nemaju značajan uticaj na promenu navedenih mera, ali zato bakarni sulfat blago umanjuje stabilnost, dok je uticaj bakarnog nitrata značajan za umanjenje nivoa stabilnosti. Naročito je to izraženo kod baruta sa većim sadržajem NG i kod onih stabilizovanih sa 2NDFA, DFA i TFA.

Istraživanja hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva sprovedena su korišćenjem različitih metoda, od kojih značajno mesto zauzimaju, [gasna hromatografija](#), [tečna](#)

hromatografija HPLC [50, 51, 52] i mikrokalorimetrija [38], a zatim i Abel test [53], tankoslojna hromatografija, test vakuum stabilnosti [45].

Između pojedinih zemalja postoje različiti pristupi u realizaciji testova. Istočnoevropske zemlje su preferirale testove na višim temperaturama [54], prateći razvoj barutnih gasova, dok zemlje Severnoatlantskog saveza (North Atlantic Treaty Organization – NATO) više pažnje posvećuju metodama HPLC i HFC [55]. Komparacijom test metoda za ispitivanje hemijske stabilnosti baruta bavili su se De Klerk Wim (De Klerk Wim) i Miščak Macej (Miszczak Maciej) [56].

Tokom 2006. godine realizovana je multinacionalna studija o novom NATO standardu - Standardization Agreement (STANAG) 4620, koji se odnosi na primenu Savezne publikacije borbene tehnike (Allied Ordnance Publication) – AOP-48, Ed.2). Studija je ukazala na mnoge prednosti novog standarda u odnosu na ranije donete [57]. Novi standard je omogućio starenje uzoraka baruta u različitim tipovima kontejnera, slobodan izbor temperature testa, novi kriterijum za test na jednoj temperaturi, kao i novi kinetički model n-tog reda za analizu podataka sa različitih temperatura testa. Pomenuti standard je i dalje na snazi u svim NATO zemljama, međutim i ostale svetske zemlje, uključujući i Srbiju, pokazuju veliki interes za njegovu implementaciju u domaćim standardima.

Na kraju, vredno je spomenuti i tendenciju razvoja tzv. „LOVA“ (Low vulnerability) baruta, u sklopu razvoja neosetljivih municijskih eksplozivnih komponenti [58]. Radi se o barutima čiju osnovu čini polimerna matrica ispunjena čvrstim nitraminima, u kombinaciji sa odgovarajućim energetskim plastifikatorima. Razvoj takvih baruta su posledica nastojanja da se značajno poboljša oblast hemijske stabilnosti baruta i realno je očekivati da tek predstoje istraživanja u tom pravcu.

Ograničena hemijska stabilnosti i bezbednosni problemi tokom izrade baruta, koji u svom sastavu imaju nitroglicerina, usloveli su istraživanja, čiji je cilj da se pronađe i proizvede novi tip goriva-baruta, bez „kontroverznog“ nitroglicerina. Prve pozitivne rezultate predstavili su 2009. godine na municiji 30 mm istraživači nemačko-švajcarskog preduzeća “Rheinmetall Nitrochemie”, američkog centra ARDEC (Armament Research, Development and Engineering Center) i američke korporacije ATK (Alliant Techsystems Inc.), koji su predstavili ECL (Extruded Composite Low-sensitivity) - „ekstrudovane kompozitne barute niske osetljivosti“ [59].

Od trenutka otkrića dinamita, od strane Nobela, 1867. godine, istraživanja eksploziva su uglavnom usmerena na one primenjive u vojne svrhe, koji moraju ispuniti stroge zahteve po pitanju sigurnosti, postojanosti, termičke stabilnosti, te velike brzine i pritiska

detonacije. Najpoznatiji među eksplozivima, trotil (trinitrotoluol, TNT), zbog stabilnosti i pogodnosti za rukovanje i danas je zadržao pozicije osvojene tokom dva svetska rata. Heksogen i oktogen postepeno osvajaju značajna mesto tokom drugog svetskog rata i nakon toga. Pored njih, vremenom su istraživane i pronađene mnoge druge eksplozivne materije, koje su našle veliku primenu u vojsci, rudarstvu i za specijalne namene, uključujući i svemirska istraživanja. Ovim pronalascima nastalo je novo poglavlje u industriji naoružanja, jer su paralelno sa osvajanjem kristalnih, brizantnih eksploziva, razvijane i eksplozivne smeše (kao buster ili osnovna punjenja), koje su se laborisale postupcima livenja, šnekovanja ili presovanja [60].

Proteklih decenija je u razvijenim zapadnim zemljama sintetisano i ispitano više tipova novih energetskih jedinjenja, s težnjom da se dobije eksploziv boljih detonacionih karakteristika od heksogena i oktogena, koji su dugo vremena suvereni po hemijskim, termodinamičkim i detonacionim karakteristikama [61]. To su nova jedinjenja u kojima je povećan broj eksplozofornih N-NO₂ grupa. Spajanjem više radikala sa eksplozofornim energetskim molekulskim grupama ili sintezom nižih energetskih jedinjenja dobijeni se viši homolozi boljih energetskih karakteristika. Povećanjem broja metilnitraminskih grupa (CH₂NNO₂) u molekulu energetskog jedinjenja dobija se novo jedinjenje boljih detonacionih performansi od oktogena [61,62].

Radi smanjenja ranjivosti municije i opasnosti od neplaniranih stimulansa, krajem 60-ih godina prošlog veka počinje razvoj malo osetljivih eksploziva i, na bazi njih, smeša, koje pored kristalnog eksploziva sadrže polimer, kao vezivo (**P**lastic **B**onded **eX**plosives, PBX). Većina livenih/granulisanih PBX sastava bazira na heksogenu ili oktogenu, kao eksplozivnoj komponenti i aluminijumu, koji se dodaje radi povećanja fugasnog dejstva eksplozije.

U cilju dobijanja visokoenergetskih i stabilnih eksploziva, istraživanja i razvoj savremenih brizantnih eksploziva, pored aktuelnih nitramina, baziraju se na razvoju PBX sastava ali i novih kristalnih eksplozivnih komponenti visokih performansi, o kojima će biti reči u narednim poglavljima.

Budući da se istraživanja eksploziva većinom realizuju u okviru vojnih programa, u dostupnoj literaturi nema mnogo pojedinačnih autora, kojima se može pripisati pronalazak određene vrste eksploziva. Dostupni su rezultati istraživanja već sintetizovanih jedinjenja, koji usmeravaju daljnja istraživanja u pravcu pronalaženja novih kompozitnih i modifikovanih jedinjenja, koja su pak bazirana na osnovnim komponentama (heksogen, oktogen), čiji pronalazak datira još iz prošlog veka.

1.2.2. Istraživanja u zemlji

U bivšoj Jugoslaviji je osamdesetih godina preduzeto opsežno istraživanje hemijske stabilnosti baruta, uz korišćenje savremenih metoda određivanja sadržaja stabilizatora i mikrokalorimetrije [63,64]. Na osnovu tih istraživanja, 1991. godine donet je Standard narodne odbrane (SNO) za praćenje hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva - SNO 8069/91 [32]. Prema tom standardu za ocenu i kontrolu hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva u procesu skladištenja, propisane su sledeće tri metode:

- Metoda grejanja na 100 °C,
- Metoda određivanja toplotne aktivnosti – mikrokalorimetrija, i
- Metoda određivanja sadržaja stabilizatora.

Sva istraživanja su se tako bazirala na korišćenju navedenih metoda, a radovi su se odnosili na razvoj poboljšanih instrumentalnih metoda za ocenu hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva (RG) [65-69], na izučavanje kinetike procesa starenja baruta, primenom različitih kinetičkih modela [67,70-72], na izučavanje zakonitosti i faktora koji utiču na proces prirodnog starenja baruta u kolekcijama baruta u Srbiji i Crnoj Gori [73,74], na predviđanje veka upotrebe baruta praćenjem sadržaja stabilizatora [67,73,75], poređenje veka upotrebe prirodno i ubrzano starenih baruta [73,76].

Standard SNO 8069/91, iako donet pre 25 godina, još uvek je aktuelan i po svojoj suštini sličan je NATO metodologiji. Međutim, budući da od njegovog donošenja ništa nije urađeno na usavršavanju metodologije i otklanjanju uočenih nedostataka, uočavaju se brojne razlike u odnosu na STANAG standarde, koji se danas u svetu primenjuju u sve većem broju zemalja [34,77,78].

U naučnim ustanovama, u okviru Ministarstva odbrane, povremeno su vršena ispitivanja hemijske stabilnosti pojedinih vrsta jednobaznih, dvobaznih i trobaznih baruta, metodom određivanja sadržaja stabilizatora i mikrokalorimetrije.

Deo istraživača je vršio komparativnu analizu domaćih i NATO standarda, ispitujući hemijsku stabilnost bezdimnih baruta. Analiza je dovela do saznanja o sličnostima i razlikama, prednostima i nedostacima domaćih standarda, uzimajući u obzir metodologiju testova i primenjene metode. U eksperimentima su korišćeni nitroceluluzni baruti i nitrocelulozni baruti sa dodatkom dinitrotoluena (DNT). Svi uzorci su ispitivani metodom HPLC i HFC. [79].

Najnovija istraživanja hemijske stabilnosti baruta u nacionalnim okvirima imala su za cilj unapređenje sistema kontrole hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva [80]. Komparativnom analizom domaće metodologije i savremenih svetskih metoda, primenom

savremenih instrumentalnih metoda, kao i korišćenjem aktuelnih kinetičkih modela, potvrđena je neophodnost izmene-revizije postojećeg Standarda odbrane Republike Srbije (SORS) 8069/91, te potreba implementacije odredbi savremenih, efikasnih i primerenih današnjem stepenu tehnološkog razvoja, zapadnih standarda. Doprinos u unapređenju sistema kontrole hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva svakako je dao i pronalazak - prihvaćeno tehničko unapređenje [81] stručnjaka sa Vojnotehničkog instituta, kojim je značajno unapređen postupak obrade podataka prilikom procene veka bezbednog skladištenja baruta i raketnih goriva, metodom određivanja sadržaja stabilizatora. Razvijeni softver "Stabilizator" je uspešno verifikovan, poređenjem sa rezultatima u dostupnoj inostranoj literaturi, dobijenim primenom softvera "AgeKin", razvijenim za potrebe zemalja članica NATO saveza.

Istraživanjem eksploziva u bivšoj i sadašnjoj državi, težišno su se bavila lica iz Vojnotehničkog instituta (VTI), prateći svetska dostignuća i savremene trendove u oblasti eksplozivnih materija. Dobijeni rezultati istraživanja, ostvareni često u saradnji sa nacionalnim proizvođačem eksploziva, kompanijom "Prva iskra-namenska" Barič su vrlo značajni, što dokazuje i zavidan broj objavljenih radova u međunarodno priznatoj literaturi. Radovi su se bavili istraživanjem mogućnosti dobijanja kompozitnih livenih eksploziva [82], kao i istraživanjem tehnoloških postupaka i karakteristika eksplozivnih punjenja različitih struktura, oktolitskih eksplozivnih punjenja i livenih kompozitnih eksploziva na bazi poliuretanskih veziva [83-86].

U novije vreme istraživani su novi sastavi granuliranih nitraminskih eksplozivnih smeša kao i detonacione karakteristike heksogena, oktogena i novog eksploziva heksanitroheksaazaizovurcitan (HNIW), poznatom i po oznaci CL-20, koju je dobio po laboratoriji Naval Surface Weapons Center China Lake u Kaliforniji, SAD [87-89]. Istraživane su i karakteristike savremenih PBX eksploziva [90], kako bi se dobijeni rezultati koristili za razvoj sopstvenih eksploziva ovog tipa.

S obzirom na svetske tendencije smanjivanja proizvodnje (sinteze) čistog TNT (u našoj zemlji se TNT ne proizvodi od 1999. god.), i realna očekivanja da će količina raspoloživog čistog TNT na svetskom tržištu, iz godine u godinu biti sve manja, preduzeta su istraživanja ali i konkretni koraci na razvoju i usavršavanju tehnološkog postupka, kojim se iz delaboriranih eksplozivnih punjenja na bazi TNT i heksogena (heksolit, heksotol, kompozicija B, trokomponentne eksplozivne smeše TNT/heksogen/flegmatizator i dr., kod kojih odnos TNT i heksogena može biti načelno 50:50, 60:40, 70:30 i sl.), dobija TNT, sa minimalnim masenim procentom heksogena (5-10%), te čist heksogen. Ova izuzetno važna oblast, kojom se jednim delom, na

nacionalnom nivou, obezbeđuje stabilno snabdevanje potrebnim eksplozivnim punjenjem, obrađena je u nekoliko naučnih radova domaćih stručnjaka za eksplozivne materije [91-93].

1.3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Istraživanje ima za cilj stvaranje uslova za razvoj, proizvodnju, bezbedno skladištenje i bezbednu i efikasnu upotrebu savremene municije poboljšanih karakteristika u nacionalnim i svetskim okvirima.

Predviđena teorijska i eksperimentalna istraživanja treba da upotpune i zaokruže istraživačku celinu, ta da kroz razvoj tehnološkog postupka omoguće:

- primenu efikasnih i ekološki prihvatljivih komponenti u proizvodnji savremenih malodimnih baruta,
- poboljšanje fizičko-hemijskih i balističkih performansi savremenih baruta, koji će u sistemu municije, imati minimalne negativne uticaje na kvalitet, odnosno vek upotrebe oružja/oruđa,
- kontinuiranu proizvodnju savremenih eksplozivnih sastava u skladu sa svetskim dostignućima,
- stabilno snabdevanje nacionalnog tržišta potrebnim eksplozivnim sastavima,
- povećanje početne brzine i dometa municije,
- upotrebu municije u ekstremnim klimatskim uslovima.

Istraživanjem se, potvrđivanjem više pojedinačnih, želi potvrditi naučna hipoteza:

Višegodišnja primena pojedinih komponenti u proizvodnji baruta i eksploziva nije više prihvatljiva, kako u pogledu očuvanja povoljnog stepena stabilnosti i mogućnosti primene u različitim klimatskim uslovima, tako i sa aspekta opšte prihvaćenih ekoloških zahteva.

Pojedinačne hipoteze koje se potvrđuju ovim istraživanjem:

- Termička dekompozicija baruta, odnosno nitroceluloze u njemu, je egzoterman i autokatalitički proces, i može dovesti do samozapaljenja baruta i katastrofalnih posledica među uskladištenom municijom,
- Da bi se usporio autokatalitički proces, barutima se dodaju stabilizatori, supstance koje reaguju sa produktima razgradnje – azotnim oksidima, mnogo brže nego sa osnovnim komponentama baruta – nitrocelulozom i nitroglicerinom.

- Praćenjem sadržaja stabilizatora može se dati pouzdana ocena hemijske stabilnosti baruta i prognozirati njegov vek upotrebe,
- Izborom optimalnog stabilizatora za pojedine barute može se produžiti vek upotrebe baruta,
- Migracija nitroglicerina iz barutne mase negativno utiče na hemijsku i balističku stabilnost baruta, te upotrebu municije u celini,
- Savremeni eksplozivi, kao stabilna energetske bogata jedinjenja, mogu imati višestruku namenu – da se koriste samostalno (kao eksplozivi), kao energetske dodaci drugim eksplozivima i kao aditivi za barute i kompozitna raketna goriva.
- Svetski trend razvoja municije smanjene ranjivosti i sve rigorozniji zahtevi za kvalitetom uslovljavaju razvoj novih baruta i eksplozivnih sastava, sa dostupnim komponentama unapređenih karakteristika i “zelene formulacije“.

1.4. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Uz teorijsku analizu dosadašnjih, poznatih načina ocenjivanja hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva, te analizu primene različitih eksplozivnih sastava za civilne i vojne potrebe, kako u nacionalnim, tako i svetskim okvirima, osnovni metod, koji će biti primenjen u istraživanju biće eksperiment.

Eksperiment će obuhvatiti ispitivanje hemijske stabilnosti baruta stabilisanih sa različitim tipovima stabilizatora, savremenim analitičkim tehnikama (HPLC i HFC) po međunarodno priznatim standardima, utvrđivanje efekta želatinizacije baruta različitim primarnim stabilizatorima, primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), merenje vremenskog gubitka energetske komponente baruta - nitroglicerina, pod različitim uslovima skladištenja i njegov uticaj na kvalitet municije. Eksperiment će, pored balističkih ispitivanja, obuhvatiti i do sada nerealizovana merenja vibracija postolja oruđa na različitim podlogama, kako bi se sagledao i uticaj tog faktora na kvalitet municije, tokom postupka prijema-predaje krajnjim korisnicima.

Eksperimentalna istraživanja eksploziva težišno će se bazirati na verifikaciji kvaliteta eksploziva, dobijenih iz delaborisanih eksplozivnih sastava, koncipiranih kao kompozicija trotila i nitraminskih eksploziva. Za određivanje karakteristika eksploziva primeniće se standardna termijska metoda i Furijeova infracrvena spektrofotometrija (Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR).

Eksperimenti će se realizovati u Vojnotehničkom institutu, Tehničkom remontnom zavodu Kragujevac. na poligonu Tehničkog opitnog centra u Nikincima, preduzeću HK „Krušik“ Valjevo, pogonima Kompanije „Prva iskra Barič“ i laboratoriji „Tehnikum“ u Bariču.

2. TEORIJSKA RAZMATRANJA

2.1. HEMIJSKA STABILNOST EKSPLOZIVNIH MATERIJA

Pod stabilnošću eksplozivne materije podrazumeva se njena sposobnost da tokom skladištenja u municiji, na temperaturama od -30 do $+50$ °C ostane nepromenjena određeni broj godina, tj. da ne podlegne procesu hemijskog razlaganja. Kako eksplozivna materija, da bi se razložila, zahteva određenu energiju aktiviranja, ni u kom slučaju se ne može reći da su eksplozivne materije nestabilna jedinjenja. Ipak, jednom aspektu stabilnosti eksplozivnih materija - hemijskoj stabilnosti, neophodno je posvetiti punu pažnju, jer su brojna, neželjena paljenja baruta uslovila potrebu permanentnog praćenja uzroka samozapaljenja - termičkog razlaganja. Problem hemijske stabilnosti kod eksploziva je značajno manji nego kod baruta i realno je da se ista, zbog nestabilne nitroceluloze, razmatra većinom kod baruta i raketnih goriva.

2.2. HEMIJSKA STABILNOST BARUTA I RAKETNIH GORIVA

Problem hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva (RG), prisutan je u oblasti eksplozivnih materija duže od jednog veka i usko je povezan sa samim početkom proizvodnje baruta na bazi nitroceluloze. Stabilnost je rezultanta brojnih parametara (stabilnost polaznih sirovina, kompatibilnost sa raznim dodacima, uslovi proizvodnje, oblik i dimenzije, uslovi okoline i skladištenja i dr) i dovoljno je da samo jedan od njih, svojim nepovoljnim uticajem, dovede do nestabilnosti baruta.

Energetske komponente baruta, nitroceluloza, nitroglicerina i nitroguanidin (NGV), su estri azotne kiseline, podložni laganoj toplotnoj dekompoziciji i na običnim temperaturama. Produkti dekompozicije baruta – azotni oksidi, uzrokuju dalju autokatalitičku, egzotermnu dekompoziciju azotnih estera, prvenstveno nitroceluloze, a time i promenu fizičko-hemijskih i balističkih osobina baruta. Brzina oslobađanja toplote, u kritičnim uslovima, može biti veća od brzine razmene toplote sa okolinom, što rezultira

akumuliranjem toplote i povećanjem temperature u masi baruta. To može dovesti do samozapaljenja i naravno, ogromnih, nepredviđenih razaranja, prouzrokovanih tim aktiviranjem baruta.

Zbog potencijalne opasnosti od samozapaljenja baruta, povećava se rizik u toku skladištenja municije, u kojoj je barut laborisan. U današnjim uslovima i na postojećem nivou svetskog tehnološkog razvoja, neminovno je da taj rizik mora biti kontrolisan i da se njime mora upravljati.

Iz tog razloga, brojne primenjene instrumentalne metode, koje prate promene u barutima, imaju zadatak da, uz pomoć odgovarajućih matematičkih modela, daju relevantne podatke o trenutnoj hemijskoj stabilnosti baruta i RG, a isto tako i da procene njihov preostali vek upotrebe.

Stabilnost baruta označava stanje, pri kojem barut zadržava hemijske, balističke i mehaničke osobine na nivou, koji, bez rizika, omogućava njegovu upotrebu i čuvanje u skladišnim uslovima. U skladu s tim, razlikujemo

- mehaničku,
- balističku i
- hemijsku stabilnost baruta.

Mehanička stabilnost baruta podrazumeva očuvanje oblika, dimenzija, homogenosti, strukture i ostalih mehaničkih osobina, na nivou koji garantuje njegovu pouzdanost i sigurnost pri upotrebi.

Očuvanje toplotne vrednosti (specifične toplote) i zakona brzine sagorevanja u propisanim granicama, predstavljaju osnovne karakteristike *balističke stabilnosti* baruta. Dekompozicija NC utiče na smanjenje energetske moći baruta (posledica je pad početne brzine projektila), međutim, barut ima zadovoljavajuće balističke osobine i omogućava dobru početnu brzinu projektila sve dok je njegova hemijska stabilnost zadovoljavajuća, pa čak i onda kada hemijska stabilnost padne ispod propisane granice.

Hemijska stabilnost baruta podrazumeva njegovu sposobnost da tokom čuvanja u skladišnim uslovima, na temperaturama od (– 30) do (+ 50) °C, što duže zadrži svoje hemijske karakteristike u dozvoljenim granicama. To takođe podrazumeva i praćenje hemijskog razlaganja, koje bi znatno uticalo na promene balističkih i mehaničkih osobina i u krajnjem slučaju, koje bi dovelo do samozapaljenja baruta.

Stabilnost baruta se posmatra sa dva aspekta i to:

- *sigurnosti*, tj. mogućnosti bezbednog skladištenja, bez opasnosti od spontanog samozapaljenja ili bez neželjenog i opasnog funkcionisanja pri upotrebi,
- *pouzdanosti*, tj. verovatnoće da će funkcionisati i zadržati projektovane osobine i nakon određenog perioda skladištenja.

Aspekt sigurnosti se odnosi na hemijsku, dok se aspekt pouzdanosti odnosi na mehaničku i balističku stabilnost baruta, koje takođe zavise od hemijske stabilnosti.

Dekompozicija NC limitira vek trajanja baruta, odnosno ubojnih sredstava u kojima je barut laborisan. Naime, usled termičke dekompozicije i fizičkih procesa najpre dolazi do smanjenja veka upotrebe baruta a potom i do povećanja rizika skladištenja ubojnih sredstava, zbog potencijalne opasnosti od samozapaljenja baruta laborisanog u njima.

Vek upotrebe baruta predstavlja vremenski period, tokom kojeg se barut može bezbedno koristiti i tokom kojeg ostaju zadovoljeni funkcionalni zahtevi.

Vremenski period tokom kojeg ne postoji opasnost od samozapaljenja baruta, naziva se vek trajanja baruta, vek skladištenja baruta bez rizika, odnosno, hemijski vek baruta.

Dekompoziciju baruta, kao i eksplozivnu materiju uopšte, mogu inicirati različiti impulsi: hemijski, toplotni, mehanički, svetlosni, biološki i radioaktivni. U realnim uslovima, njihovi uticaji su međusobno povezani. Tokom skladištenja baruti su prvenstveno izloženi temperaturnim promenama kao i mehaničkim naprezanjima tokom manipulacije.

Kada su u pitanju eksplozivi, tokom procesa starenja moguć je nastanak nekoliko pojava, koje mogu prouzrokovati neželjene efekte, sa negativnim uticajem na kvalitet municije.

Najkarakterističnije pojave su:

- dekompozicija nitro komponenti,
- nekompatibilnost sa kontaktnim materijalom nakon dužeg vremena (iako se proučava tokom razvoja eksploziva),
- eksudacija mobilnih sastojaka,
- apsorpcija vlage.

Stvaranje nečistoća, formiranje osetljivih metalnih soli i drugih osetljivih komponenata, migracija eksplozivnih komponenata na površini ili na spojevima su mogućí, posledični efekti gore navedenih pojava. Klasifikacija pomenutih defekata i pojava starenja, kao i informacije o uobičajenim efektima i testovima koji se tradicionalno koriste za

opisivanje stanja su dokumentovani u međunarodnim i nacionalnim standardima. Vrlo su bitni za praćenje ali i za preduzimanje mera na poboljšanju stanja kvaliteta municije u celini.

2.3. HEMIJSKA EVOLUCIJA BARUTA I RAKETNIH GORIVA

Od momenta proizvodnje baruta i njegovog skladištenja, odnosno laboracije u municiju, započinje niz fizičkih i hemijskih procesa, koji mogu prouzrokovati promene njegovih početnih osobina. Ti procesi, jednim imenom nazvani „starenje baruta“, su posledica sklonosti energetskih komponenti baruta, nitro-estera, toplotnoj dekompoziciji na umereno povišenim temperaturama (preko 30°C) [94]. U normalnim uslovima promene u barutima su relativno male i iznose oko 1 % po godini.

Dakle, proces dekompozicije osnovnih energetskih komponenta baruta započinje od početka njihove proizvodnje, traje u toku proizvodnje i nastavlja se nakon završetka izrade baruta, kada postaje znatno složeniji.

Dekompoziciju nitro-estera omogućava relativno niska vrednost energije veze nitro-estarskih grupa, koja se kreće u granicama od 155-163 kJ/mol. Posledica tako niske vrednosti energije veze je ubrzan proces starenja baruta i RG, upravo zato što je omogućeno odvijanje hemijskih reakcija u samom barutu [94-96].

Radi poređenja sa ostalim vezama, u tabeli 2.1. su date vrednosti energija potrebnih za raskidanje karakterističnih hemijskih veza [97]:

Tabela 2.1. Energije potrebne za raskidanje hemijskih veza

HEMIJSKA VEZA	OZNAKA	ENERGIJA VEZE na 25°C (kJ/mol)
nitro-estarska	CO-NO ₂	155-163
ugljenik-nitro grupa	C-NO ₂ (aromatična jedinjenja)	295
ugljenik-kiseonik	C-O	343
ugljenik-ugljenik	C-C	344
nitro-grupa	N-O (u NO ₂)	305
ugljenik-vodonik	C-H	414

2.3.1. Dekompozicija nitroceluloze

Brzina reakcija, koje prouzrokuju dekompoziciju nitroceluloze, osnovne energetske komponente baruta, zavisna je od nekoliko faktora:

- kvaliteta nitroceluloze (tehnološki postupak proizvodnje, zaostalih kiselina iz procesa nitrovanja, kiselosti, dužine lanaca NC i sadržaja drugih primesa),
- stepena nitrovanja (više azota u NC ima za posledicu veću energiju ali i veću podložnost denitraciji),
- vrste i koncentracije drugih primesa i komponenata u sastavu (aromatična organska jedinjenja sa stabilizirajućim svojstvima, druge energetske komponente – dinitrotoluen (DNT), nitroglicerol (NGL) i nitrogvanidin (NGV),
- temperature na kojoj se reakcije odvijaju.

Dekompozicija nitroceluloze se odvija se na tri načina:

- Termolizom
- Hidrolizom
- Raskidanjem lanaca nitroceluloze

Svaki od navedenih načina dekompozicije karakteriše različita energija aktivacije (E_a), tako da ona za termolizu iznosi 163 kJ/mol, za hidrolizu 100 kJ/mol i za raskidanje lanaca NC 56 kJ/mol. Zbog različitih vrednosti E_a , na višim temperaturama dominira proces termolize, dok hidroliza preovladava na nižim temperaturama. Paralelno sa navedenima, odvija se i preostali način – hidrolitičko razlaganje lanaca NC.

Za upotrebu baruta i RG bitan je niži temperaturni opseg, u kojem oba dekompoziciona procesa daju autokatalitički delujuće reaktante (NO_2 , HNO_2 , HNO_3 , N_2O_4 , N_2O_3), između kojih dolazi do brojnih reakcija.

Pretpostavka je da naglo ubrzanje procesa termičke dekompozicije uzrokuju upravo reakcije nitroceluloze sa HNO_2 , N_2O_4 i N_2O_3 .

Razgradnja nitroestara tipa RO-NO_2 počinje kidanjem najslabije veze O-NO_2 , za koju je potrebna energija aktivacije 155-163 kJ/mol. Ovo homolitičko raskidanje veze, koje se odvija prema sledećem:



daje azotdioksid (NO_2) i odgovarajući alkoksi radikal (R-O^{\cdot}), koji se odmah rekombinuju i napadaju nerazložene molekulske lance NC. Pri tome se, sopstvenom brzinom, odigrava i čitav niz sekundarnih, egzotermnih reakcija. Redosled reakcija je toliko složen da je

malo verovatno da će se ikada u potpunosti spoznati ukupni mehanizam dekompozicije nitro-estara, naročito NC.

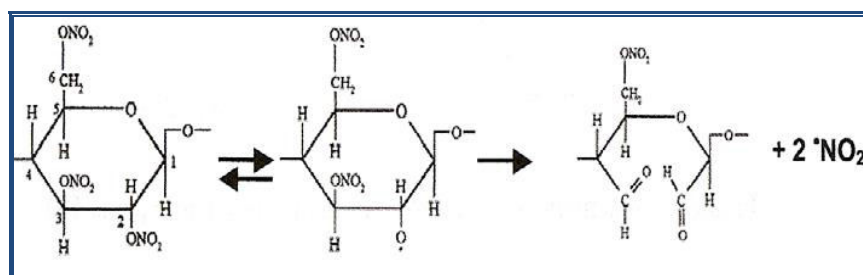
Alkoksi radikal, koji je vrlo reaktivan, stupa u konsektivne reakcije sa najbližim molekulima nitratnih estara. U slučaju NC, ovaj radikal podleže unutrašnjim reakcijama stabilizacije, cepanjem na male stabilne molekule N_2 , N_2O , $\cdot NO$, $\cdot NO_2$, H_2O , H_2 , CO_2 , CO .



Početak reakcije dekompozicije NC je od nitro-grupa vezanih za drugi i treći ugljenik [1], prema opštem mehanizmu za susedne di-nitrate (slika 2.1.) uz konačno formiranje aldehidne grupe na ovoj poziciji.

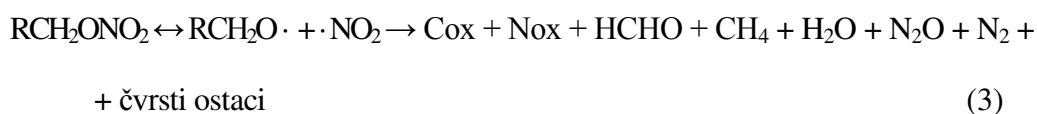
Umesto ove reakcije, ili paralelno sa njom, može da dođe do dekompozicije nitro-grupe koja je vezana za šesti ugljenikov atom, uz nastajanje NO_2 i formaldehida. Dalji tok reakcije dekompozicije proizvodi kidanje zdravog lanca celuloze (kidanje C-C veze) i razdvajanje polimernog lanca NC, uz potpunu dekompoziciju najmanje jednog elementa lanca. Zbog ovoga dolazi do smanjenja srednjih molekulskih masa NC, što uzrokuje promenu mehaničkih osobina baruta. Denitracija NC, odnosno izdvajanje nitro grupe, događa se prvenstveno na kraju NC molekula, dok ostatak NC molekula ostaje praktično ceo [98].

Na slici 2.1. je šematski prikazana termička dekompozicija NC



Slika 2.1. Termička dekompozicija nitroceluloze

ili

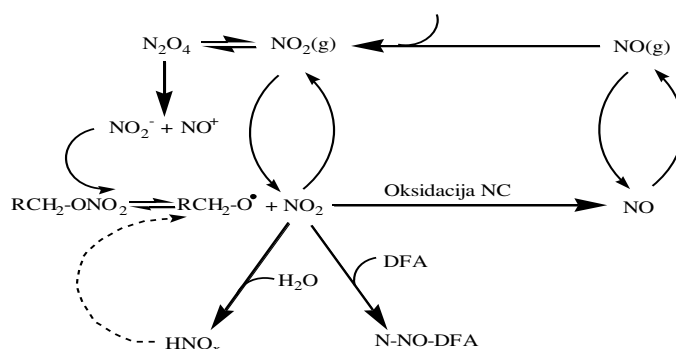


Krajnji proizvodi termičke dekompozicije NC su gasovi (NO, NO₂, CO, CO₂, N₂, N₂O, CH₄, H₂O), a zatim nastaju aldehidi i alkoholi, koje NO₂ oksiduje do CO, CO₂ i H₂O, pri čemu se sam redukuje do NO, N₂ i N₂O.

Neki od nastalih gasova (azotni oksidi), uključujući i NO₂, koji nastaje reakcijom NO sa kiseonikom iz vazduha, dalje autokatalitički uzrokuju seriju egzotermnih reakcija već na temperaturama skladištenja baruta, koje mogu prouzrokovati samozapaljenje baruta.

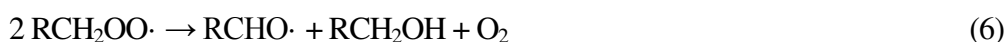
Radikal ·NO₂, kao izuzetno reaktivan i kao vrlo jako oksidaciono sredstvo, reaguje sa NC osnovom, pri čemu dolazi do proizvodnje alkoksi-radikala i drugih oštećenja molekula nitroceluloze. Ovo je posledica male pokretljivosti izdvojenog ·NO₂ radikala u čvrstoj fazi, zbog čega se novonastali ·NO₂ radikali rekombinuju u nitro grupe. Brzina rekombinacije je manja od brzine disocijacije ·NO₂, što uzrokuje inhibirajući efekat rekombinacije, koji se smanjuje sa povećanjem temperature. Oslobođeni NO₂ u prisustvu vode obrazuje azotastu i azotnu kiselinu, koje reaguju sa molekulama NC, čime se katalizuje reakcija saponifikacije nitratnih estera. Time dolazi do ubrzavanja procesa degradacije molekula nitroceluloze (fisija NC lanca).

Pojednostavljena šema dekompozicije nitroceluloze data je na slici 2.2.



Slika 2.2. Dekompozicija NC

Jednačine (4) do (7) opisuju toplotnu dekompoziciju NC, kao auto-oksidaciju alkoksi-radikala uz izdvajanje azot-dioksida. Pri tome nastaju peroksi-radikal i azot-oksid (4). Zavisno od uslova dekompozicije, nastaju hidro-peroksidi (5) ili peroksi-radikali na kraju reakcije terminacije (6). Nakon toga oslobođeni kiseonik izvršice oksidaciju azot-oksida u azot-dioksid (7):



Može se zaključiti da su dekompozicioni procesi u barutima vrlo kompleksni, jer se, pored primarne dekompozicije nitro-estera, odigrava i cela serija konsektivnih reakcija. Paraleleno sa termolizom, odigrava se i hidroliza nitroestara, čija je energija aktivacije 100 kJ/mol. Ovaj način dekompozicije dominira na nižim temperaturama, koje se kreću u rasponu od 55°C do 65°C.



Oslobodeni NO₂ u prisustvu vode obrazuje azotastu i azotnu kiselinu, koje reaguju sa molekulama NC, čime se katalizuje reakcija saponifikacije nitratnih estera. Time dolazi do ubrzavanja procesa degradacije molekula nitroceluloze (fisija NC lanca).

Najznačajniji nepovoljan uticaj na stabilnost NC ispoljava zaostatak smeše azotne i sumporne kiseline, koja se koristi u procesu proizvodnje NC, tj. u procesu nitrovanja celuloze. Ta tehnološka nečistoća, a naročito vodonikovi joni H⁺ iz sumporne kiseline, reagujući sa molekulama nitroceluloze, uzrokuje ubrzavanje procesa degradacije njenih molekula [98].

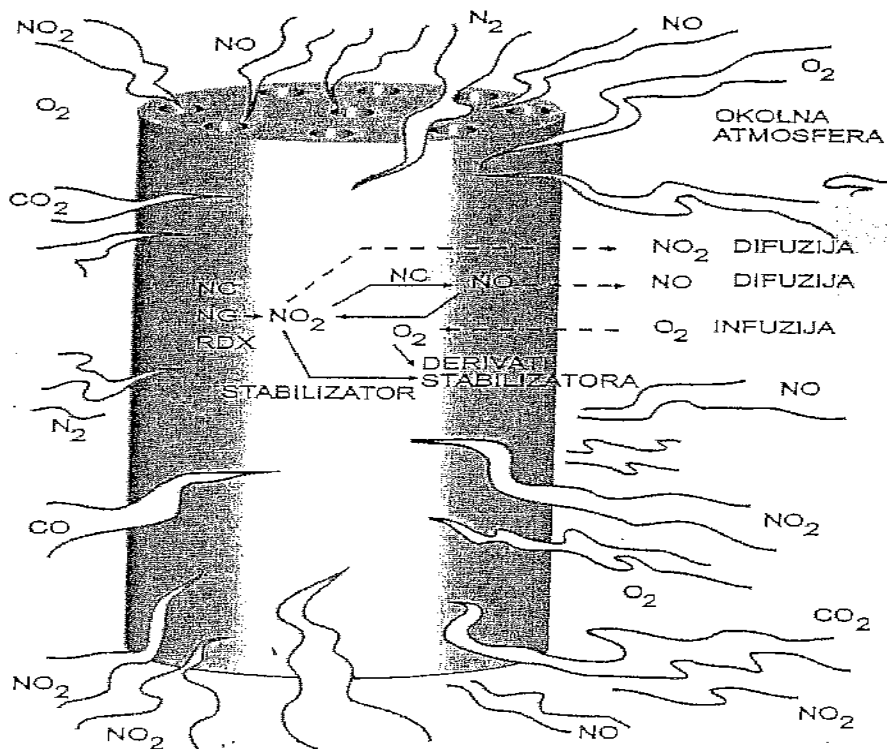
2.3.2. Promene hemijskih i fizičko-hemijskih osobina tokom evolucije baruta

Pored poznate činjenice da na proces razlaganja baruta utiču difuzija gasovitih proizvoda razlaganja NC u okolnu sredinu kao i infuzija atmosferskog kiseonika u barutno punjenje, važno je napomenuti da se u barutnoj masi, tokom procesa starenja, usled reakcija hemijske dekompozicije, dešavaju promene različitih hemijskih i fizičko-hemijskih osobina [80,94]. Karakteristične su:

- oslobađanje gasova: NO (u prisustvu vazduha daje NO₂), N₂, N₂O, CO₂, CO, i vodena para,
- nastanak ostalih produkata razgradnje: voda, aldehidi, složene organske kiseline (do oksalne) i dr.,
- gubitak mase,
- promena srednjih molekulskih masa NC,
- promena sadržaja azota u NC,
- promena sadržaja stabilizatora, i
- generisanje toplote.

Istovremeno sa hemijskim procesima, u barutu se odvijaju i različiti fizički i fizičko-hemijski procesi: difuzija tečnog nitro-estera (npr. NGL) i balističkih modifikatora, apsorpcija vlage, gubitak isparljivog rastvarača i razni drugi procesi (pojava pukotina,

razne deformacije i sl.), čija je zajednička karakteristika da uzrokuju promenu mehaničkih i balističkih osobina baruta. Na slici 2.3. su prikazane promene koje mogu da se jave u barutnom punjenju u uslovima skladištenja, tj. procesi u unutrašnjosti barutnog zrna i u okolnoj atmosferi.



Slika 2.3. Procesu u barutnom zrnju i okolnoj atmosferi [98]

Energije aktivacije za fizičko i fizičko-hemijsko starenje mogu biti dosta niže od onih za hemijsko starenje, i kreću se u granicama od 50-100 kJ/mol [99].

Sa dekompozicijom nitro-estara konstantno se smanjuje energetska moć baruta, što utiče i na pad početne brzine projektila (V_0), koja predstavlja balističku osobinu. Međutim, budući da su promene (početni sadržaj azota i energija) u normalnim uslovima relativno male (1 % po godini), to je i promena balističkih osobina baruta veoma spora. Osim toga, istraživanja su pokazala da hemijska evolucija baruta, do potpune potrošnje početnog stabilizatora (barut hemijski nestabilan i rizičan za dalje čuvanje), dovodi do vrlo male promene balističkih osobina. Ali, sa druge strane, to nikako ne znači da su balističke osobine baruta dobre, ukoliko se utvrdi da je hemijska stabilnost baruta dobra.

Na mehaničke osobine baruta najviše utiče smanjenje molekularnih masa NC, supstance koja se sastoji od dugolančanih molekula. Opadanje srednjih molekularnih masa te polimerne strukture dovodi do pogoršanja mehaničkih osobina, prvenstveno do pucanja barutnog zrna.

Promene mehaničkih i balističkih osobina baruta imaju za posledicu smanjenje pouzdanosti i sigurnosti pri upotrebi ubojnih sredstava (incidenti za vreme eksploatacije, povećano rasturanje pogodaka, nepogađanje ciljeva i dr.).

Na hemijsku evoluciju baruta i RG uticaj imaju i brojni drugi faktori, među kojima i :

- dimenzije barutnih zrna i pogonskih punjenja,
- način i gustina pakovanja,
- uslovi u skladištu (vlaga, temperatura, priroda atmosfere),
- stabilnost NC,
- hemijski sastav baruta, tj. kompatibilnost NC i drugih komponenti baruta i RG sa materijalima iz okoline (metal, boja, zaptivna masa),
- tehnološki postupak proizvodnje,
- nečistoće u barutu i RG

Imajući u vidu napred iznete faktore, sasvim je izvesno da do samozapaljenja baruta može doći usled loših uslova u skladištima (visoka temperatura, povećana relativna vlažnost), prevelikih punjenja baruta i RG, korišćenja neodgovarajućih materijala za pakovanje, nepovoljne gustine i načina pakovanja, loše ventilacije i drugo [100].

Samozapaljenje uskladištenih baruta i RG usko je povezano sa ravnotežom toplote oslobođene tokom spore degradacije baruta i mogućnosti da se ta toplota prenese iz baruta u okolinu.

Razmatrajući pomenutu ravnotežu, važno je napomenuti da stvaranje toplote zavisi od temperature i hemijske stabilnosti baruta i RG, vrste i sadržaja prisutnog stabilizatora; na oslobađanje toplote iz baruta u okolnu atmosferu utiču temperatura okoline, ventilacija, dimenzije punjenja, način i gustina pakovanja.

3. STABILIZATORI I NJIHOV UTICAJ NA DEGRADACIJU

BARUTA

Produkti dekompozicije baruta, prvenstveno oksidi azota, uzrokuju dalju autokatalitičku degradaciju nitro-estera i na običnim temperaturama. Pošto su ove reakcije egzotermne, u nekim delovima barutne mase može doći do akumuliranja toplote i eksponencijalnog porasta brzine degradacije baruta. Naime, barut nije u potpunosti homogen i vrlo je izvesno da, usled slabog difundovanja oksida azota, u nekim regionima baruta dođe do akumuliranja toplote. Osim toga, barut je poznat i kao loš provodnik toplote, što će prouzrokovati povećan pritisak gasova i dovesti do ubrzanog porasta brzine degradacije

svih energetskih komponenti u tom regionu. Ukoliko temperatura u nekom delu barutne mase poraste do oko 170 – 180 °C, dolazi do samozapaljenja baruta.

Kad je nitroceluloza u pitanju, konstanta brzine autokatalitičke reakcije je od 10 do 100 puta veća od konstante brzine reakcije termičke dekompozicije [94].

Proces termičke dekompozicije NC nije moguće zaustaviti, ali se zato, u cilju sprečavanja samozapaljenja baruta, konsekutivne reakcije mogu usporiti, vezivanjem ili eliminacijom kiselina, oksida azota i vode iz sistema. To se postiže dodavanjem barutima stabilizatora, supstanci koje veoma brzo reaguju sa produktima dekompozicije, nastalim tokom starenja baruta (prvenstveno azotnim oksidima, azotastom i azotnom kiselinom). Ilustracije radi, azotni oksidi reaguju sa stabilizatorima i nekoliko hiljada puta brže nego sa nitrocelulozom, što je i osnovni razlog usporavanja autokatalitičke degradacije baruta. Reakcijom stabilizatora sa azotnim oksidima nastaju konsekutivni derivati stabilizatora.

Pored reakcije sa stabilizatorima, oksidi azota mogu da difundiraju kroz unutrašnjost barutnog zrna i da se izdvoje u okolnu atmosferu. Dalja degradacija NC dešava se uz kontinuirano lokalno nastajanje NO₂ i drugih sekundarnih proizvoda, kao i uz povećano stvaranje derivata stabilizatora. Budući da se pri tome molekulska masa NC smanjuje, u barutu se stvaraju male pukotine, što olakšava difuziju NO₂ i njegovu interakciju sa molekulom stabilizatora [80].

Stabilizatori su organska jedinjenja, sledećih osobina:

- baznog su karaktera, pa lako vezuju azotne okside oslobođene pri dekompoziciji baruta.
- ne reaguju sa nitro-estrima,
- tačka topljenja im je niža od 100°C, slabo su isparljivi i ne stvaraju higroskopna jedinjenja,
- tokom vremena ne utiču na balističke osobine baruta,
- hemijski su stabilni, kompatibilni su sa ostalim sastojcima u barutu,

Mada su stabilizatori upotrebljeni u barutima pre više od 100 godina, i prema tome bili predmet mnogih naučnih istraživanja, svi detalji hemijskih procesa i danas su nepoznati. Uzrok ovome je složenost oba procesa, dekompozicije nitro-estera i reakcija stabilizatora.

Kao prvi stabilizator u nitroceluloznim barutima koristio se, zbog visoke tačke ključanja, amilalkohol (pentanol), ali brzo je izbačen iz upotrebe, jer je vremenom omogućavao nastanak kiselih produkata, koji su reagovali sa nitratnim esterima upravo u onom trenutku kad prestane njegovo stabilizujuće dejstvo.

U jednobaznim barutima u svojstvu stabilizatora prvenstveno se koristi difenilamin, slaba baza, u koncentraciji 1-2 %, jer bi veća koncentracija difenilamina izazvala hidrolizu nitroceluloze. Ako je početna koncentracija difenilamina u barutu 1 %, to znači da jednom molekulu difenilamina odgovara oko 50 jedinica nitroceluloze. Difenilamin se ne koristi kao stabilizator u dvobaznim i trobaznim barutima jer, kao slaba baza, ubrzava denitraciju nitroglicerina, važne energetske komponente tih baruta.

Stabilizatori, koji se upotrebljavaju za dvobazne i trobazne barute, su na bazi karbamida. Njihova koncentracija u barutima iznosi 1,5-10 % (ponekad u kombinaciji sa DFA).

Predstavnici ovog tipa stabilizatora su:

- centralit I (N,N'-dietil-N,N'-difenilkarbamid, CI),
- centralit II (N,N'-dimetil-N,N'-difenilkarbamid,CII),
- akardit I (N,N-difenilkarbamid, AI) i
- akardit II (N,N-difenil-N'-metilkarbamid, All).

Sadržaj stabilizatora u barutima posmatra se sa nekoliko aspekata. Pojam "inicijalni stabilizator" vezan je za matični stabilizator, koji je ugrađen u formulaciju baruta u toku proizvodnje. Stabilizatori "derivati" jesu supstance koje imaju sposobnost da stabilizuju, a koje nisu bile uključene u formulaciju baruta već su nastale iz inicijalnih stabilizatora u toku proizvodnje baruta ili ubrzanog starenja baruta. Većina produkta od smanjenja (gubitka) stabilizatora spada u ovu klasu. Treba napomenuti da određeni stabilizatori mogu da se pojave i kao inicijalni stabilizator i kao „derivat“, pa čak i u istom barutu. Tipični primeri takvih stabilizatora jesu 2NDFA, 4NDFA, para-nitrometilanilin (pNMA) i para-nitroetilanilin (pNEA) – oni se mogu koristiti kao inicijalni stabilizatori, ali se takodje formiraju iz DFA, Ak-II, metilcentralita ili etilcentralita. Sadržaj "efektivnog stabilizatora" se proračunava iz sadržaja svih inicijalnih stabilizatora (difenilamin, 2-nitro-difenilamin, etil centralit, metil centralit, akardit II, p-nitro-N-metilanilin, rezorcinol), osim u slučajevima kada se koriste kao površinski usporivači, i sadržaja N-nitrozodifenilamina, prema sledećem:

Za barute bez difenilamina, kao i za barute sa difenilaminom i drugim stabilizatorima:

$$\text{Efektivan stabilizator} = \sum (\text{sadržaj inicijalnog stabilizatora}) \quad (9)$$

Za barute samo sa difenilaminom:

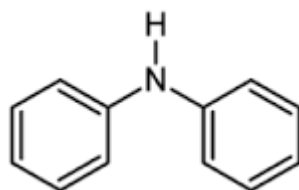
$$\text{Efektivan stabilizator} = \text{sadržaj difenilamina} + 0.85 \text{ N-nitrozodifenilamina} \quad (10)$$

Kod baruta koji sadrže više od jednog stabilizatora, ima smisla sabrati sadržaje svih inicijalnih stabilizatora zajedno, s obzirom da, ne samo onaj koji ima najveću reaktivnost, već i ostali doprinose celokupnoj stabilnosti baruta. Stabilizator koji je najreaktivniji prvi se smanjuje i pri većoj brzini u odnosu na ostale stabilizatore.

Opšte je prihvaćeno da „derivati“ ne doprinose količini „efektivnog stabilizatora“, čak iako i dalje pokazuju neke efekte stabilizovanja. Ovaj pristup osigurava neophodnu granicu sigurnosti metode. Čak i baruti kod kojih je potrošen sav efektivan stabilizator pokazuju nešto preostalog hemijskog veka trajanja samo zbog efekata stabilizovanja od „derivata“. Jedini „derivat“ koji je uključen u „efektivnom stabilizatoru“ jeste N-nitrozodifenilamin, ukoliko je proizveden iz difenilamina i ukoliko nije prisutan nijedan drugi inicijalni stabilizator. Razlog za ovaj izuzetak jeste to što se DFA generalno potroši mnogo brže nego drugi tipovi stabilizatora, uprkos dokazanoj činjenici da barut stabilizovan sa DFA nikako nije manje stabilan, ukoliko se uporedi sa ekvivalentnim barutom sa drugim stabilizatorom, koji se sporije troši. Zahvaljujući izuzetnim stabilizacionim svojstvima „derivata“ DFA, vreme do autokatalize biće i do pet duže od vremena za koje se DFA potpuno potroši u barutu. [80].

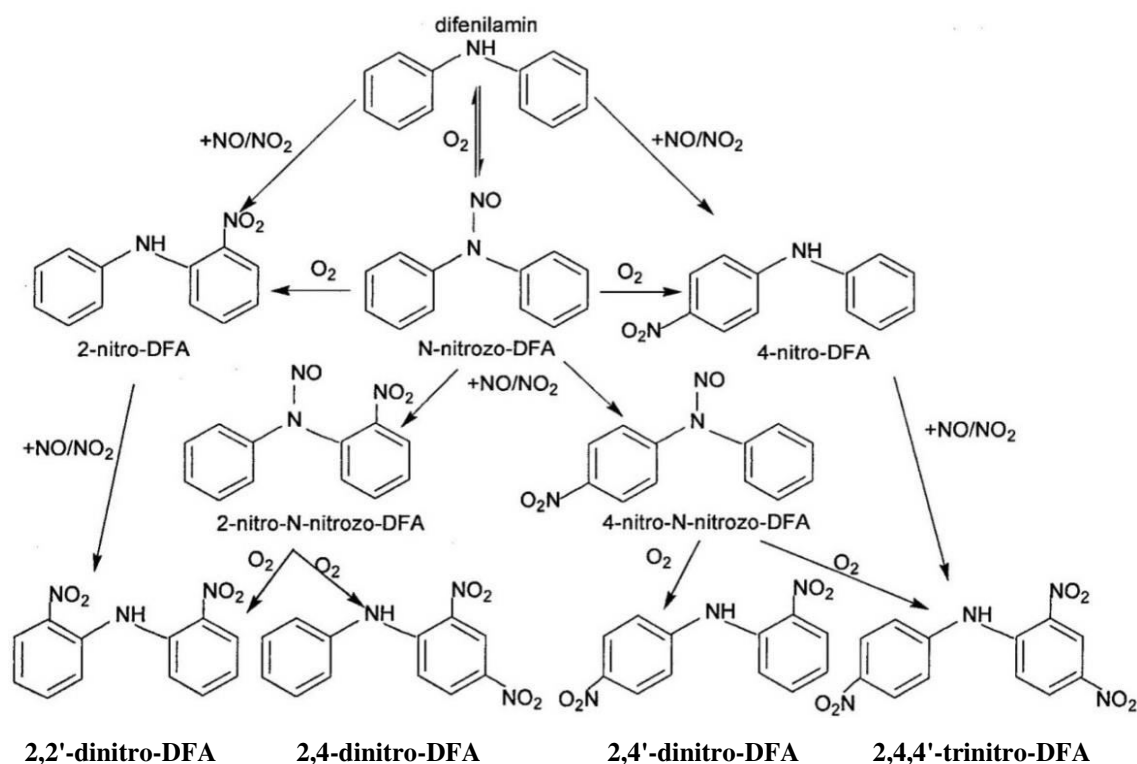
3.1. DIFENILAMIN I NJEGOVI DERIVATI

Difenilamin je stabilizator koji se odavno koristi za stabilizaciju baruta, pre svega jednobaznih. Nobel je prvi, 1889. godine, upotrebio DFA za stabilizaciju eksplozivnih materija na bazi NC [28]. Nitroceloluza razvijena po Nobelovoj formuli, pokazala je izvanrednu stabilnost i našla široku primenu za vojne i civilne svrhe.



Slika 3.1. Strukturna formula DFA

U toku starenja baruta, DFA podleže seriji konsektivnih hemijskih reakcija u kojima se stvaraju različiti nitrozo- i nitro-derivati. Na slici broj 3.2. prikazan je mehanizam degradacije DFA, tokom koje nastaje više derivata DFA, od kojih neki imaju takođe stabilišuće dejstvo [70].



Slika 3.2. Hemijske transformacije DFA

Određivanje produkata reakcija DFA u barutu bio je predmet mnogih istraživanja. Utvrđeno je da se u reakcijama DFA sa azot-dioksidom događaju dva tipa reakcija:

1. N-nitrozacija
2. C-nitracija.

Stepen ova dva tipa reakcija je različit. Reakcija nitrozacije rezultira nastajanjem N-nitroso DFA (NNODFA) iz DFA. Ova reakcija je dominantna u trošenju DFA i otprilike kada se potroši kompletan DFA tada NNODFA dosegne maksimalnu vrednost.

Uporedo sa nitrozacijom DFA događa se, u manjem obimu, C-nitracija DFA, uz nastajanje mono-nitro-derivata DFA: 2-nitro-DFA (2NDFA) i 4-nitro-DFA (4NDFA). To znači da DFA reaguje kroz tri paralelne reakcije, s tim da NNODFA nastaje nitrozacijom, a 2NDFA i 4NDFA nastaju direktnom nitracijom.

Međutim, formiranje N-nitroso-mono-nitro-derivata DFA kao što je 2-NO₂-N-NO-DFA ili 4-NO₂-N-NO-DFA, može se objasniti samo na osnovu uzajamne N-nitrozacije i C-nitracije N-NO-DFA. C-nitracijom mono-nitro-derivata DFA nastaju i di-nitro-derivati DFA.

Pojednostavljeno, mehanizam stabilizovanja NC sa DFA odvija se metodom supstitucije vodonikovih atoma DFA sa azotnim oksidima, nastalim tokom dekompozicije. Pri tome,

prvo nastaje NNODFA. Kasnije, premeštanjem nitrozo-grupe, nastaju 4-nitrozo-DFA i 2-nitrozo-DFA koji lako oksidiraju u 4NDFA i 2NDFA. Mono-nitro-derivati DFA su takođe dobri stabilizatori, jer ih prisustvo nitrozo- odnosno nitro-grupe čini manje alkalnim od DFA. Tokom vremena nastaju di-nitro-derivati DFA (4,4'-dinitro-DFA i 2,4'-dinitro-DFA), odnosno tri-nitro-derivati DFA. Stabilizirajuće dejstvo DFA prestaje nastajanjem 2,4,4'-trinitro-DFA, a kao krajnji proizvod nastaje heksa-nitro-DFA. Do sada je izolovano oko 30 različitih derivata DFA [9, 80].

Proučavanje dekompozicije DFA je usmereno na DFA, 2NDFA, 4NDFA i NNODFA.

Višenitrisani derivati DFA (sa dve ili više nitro-grupa) ne nastaju u velikoj meri sve dok se DFA ne potroši i tada je pri kraju vek upotrebe tj. balistički vek baruta.

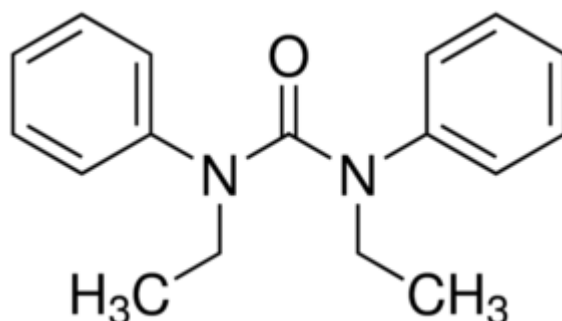
Na normalnim temperaturama skladištenja stvaranje di- i tri-nitro-derivata DFA efikasno ometaju nitro-grupe od mono-nitro-derivata koje su već formirane u aromatskom prstenu.

Za razmatranje toka hemijskih reakcija DFA i njegovih derivata, veoma je bitan uticaj uslova starenja. Zbog ubrzanja procesa, većina istraživačkih analiza se radi na visokim temperaturama. Međutim, promene primećene ubrzanim starenjem na visokim temperaturama ne moraju se obavezno slagati sa promenama primećenim prilikom skladištenja u prirodnim uslovima. Na primer ubrzano starenje na povišenim temperaturama indukuje denitrozaciju, koja vodi visokom nivou mono- i di-nitro-derivata DFA. Dalje, na povišenim temperaturama više se manifestuje termička nestabilnost nitrozo-derivata DFA. Takođe, veoma bitan je uticaj vlage.

Osim trošenja DFA i nastajanja njegovih derivata, u reakcijama DFA sa azotnim oksidima, nastaju nepoznata jedinjenja koja usporavaju dalju dekompoziciju NC. Međutim, iako je nastajanje nepoznatog jedinjenja primećeno pre skoro 60 godina, njegova potpuna identifikacija nije izvršena ni do danas, uprkos brojnim istraživanjima i korišćenju najsavremenijih analitičkih tehnika. Jedna od hipoteza je da međusobni uticaj molekula DFA i NC uzrokuje postojanje proizvoda, koji se ne može ekstrahovati. Pretpostavka je da se radi o 2,4'-dinitro-DFA, koji je verovatno vezan za NC preko azota iz amino grupe [28].

3.2. ETILCENTRALIT I NJEGOVI DERIVATI

Dietildifenilkarbamid, etilcentralit (EC), odnosno Centralit I, pokazao se kao vrlo uspešan stabilizator za dvobazne i trobazne barute.



Slika 3.3. Strukturna formula etilcentralita

Reakcije EC sa proizvodima razlaganja baruta, odvijaju se po dvostrukom mehanizmu: nitracijom aromatičnih jezgara EC a zatim nitrozacijom i nitracijom stvorenog etilanilina, koja se odvija nakon hidrolize EC u kiseljoj sredini [13].

Eksperimentalno je dokazano da u prvoj fazi, reakcijom EC sa azotnim gasovima, prvo nastaju mono-nitro-derivati:

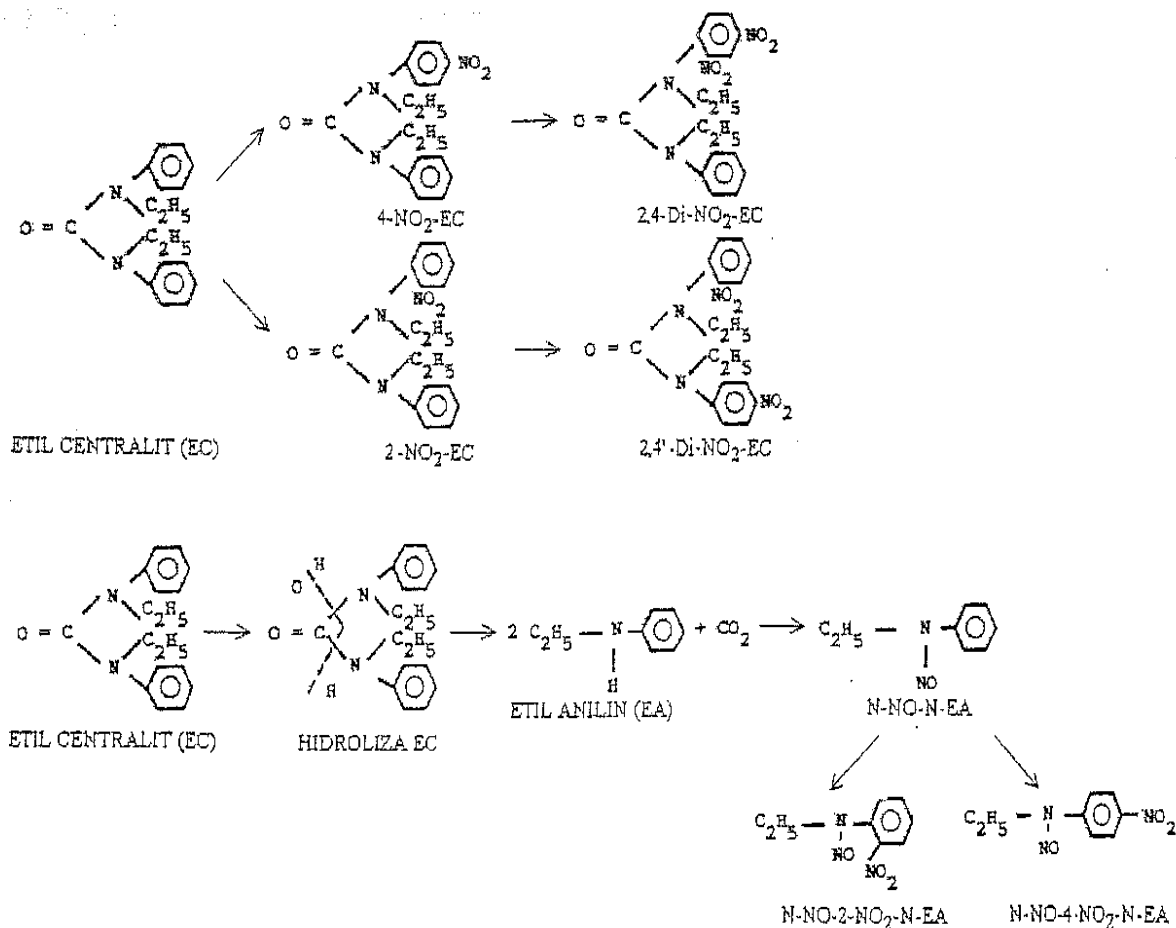
- 2-nitro-centralit,
- 4-nitro-centralit i
- N-nitrozo-N-etilanilin,

koji takođe imaju stabilizirajuće delovanje. U sledećoj fazi, ovi derivati EC, zbog stabilišućeg dejstva, reaguju sa proizvodima dekompozicije baruta, pri čemu nastaju viši, di-nitro derivati [10, 11]:

- 4,4'-dinitrocentralit,
- N-nitrozo-4'-nitro-N-etilanilin,
- 2,4'-dinitro-N-etilanilin,
- tri-nitro-derivati i nus produkti.

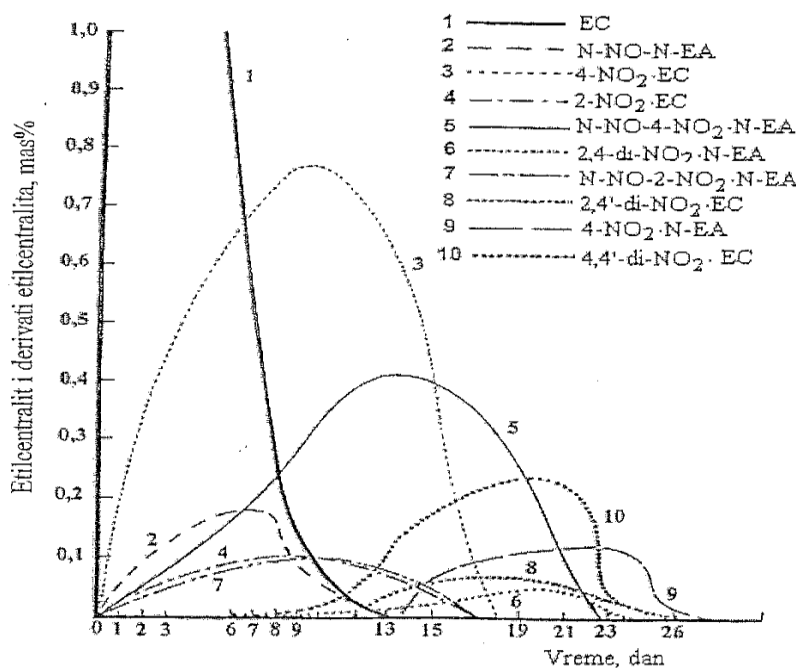
Nastali derivati, međutim, nemaju stabilizirajućih svojstava.

Na slici 3.4. su prikazane hemijske transformacije etilcentralita i njegovih derivata [11].



Slika 3.4. Hemijske transformacije EC i njegovih derivata

Potrošnja EC i njegovih derivata za vreme starenja baruta prikazana je na slici 3.5. [10,11].

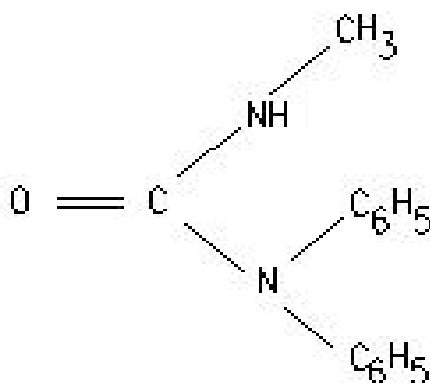


Slika 3.5. Promena sadržaja EC i njegovih derivata u toku starenja baruta

3.3. AKARDITI – STABILIZATORI NA BAZI KARBAMIDA

Zbog svojih uticajnih stabilizujućih svojstava, jedinjenja na bazi karbamida (uree) se takođe koriste kao stabilizatori baruta i RG. U svetu su poznati Akardit I (difenilkarbamid, difenilurea), Akardit II (metildifenilkarbamid, metildifenilurea) i Akardit III (etildifenilkarbamid, etildifenilurea).

Najširu primenu je našao Akardit II, koji se koristi u stabilizaciji dvobaznih baruta.



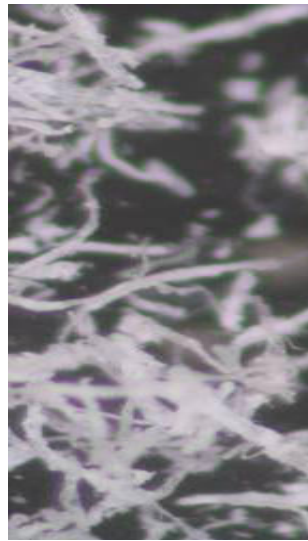
Slika 3.6. Akardit II, strukturalna formula

Za razliku od difenilamina, najčešće korišćenog stabilizatora, koji je isključivi stabilizator, Akardit II je istovremeno stabilizator i želatinizator nitroceluloze. Kao stabilizator, formira gotovo identične derivate kao i difenilamin pri povišenim temperaturama, do delimičnog oslobađanja N-(C₆H₅)₂ –grupe, ali sa koncentracijama od samo 10-15% u odnosu na one kod difenilamina.

Rezultati najnovijih istraživanja ukazuju na činjenicu da se Akardit II sve češće pominje kao bolji stabilizator od difenilamina, ne samo zbog izraženih kancerogenih osobina difenilamina, već zbog vrlo dobrog efekta želatinizacije NC (međusobna topivost stabilizatora i NC). Na donjim slikama očigledna je razlika u efektu želatinizacije NC sa difenilaminom i sa Akarditom II [101].



Netretirana NC

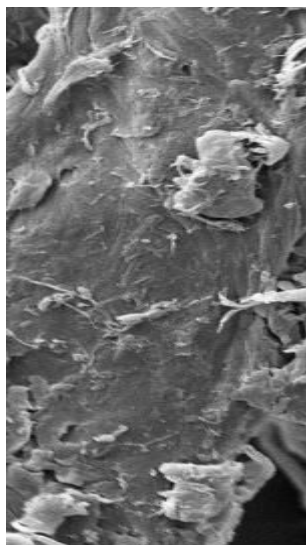


NC+DFA

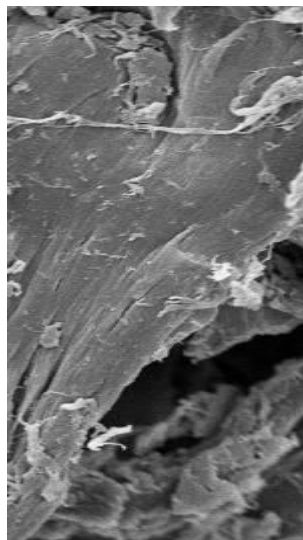


NC+Ak II

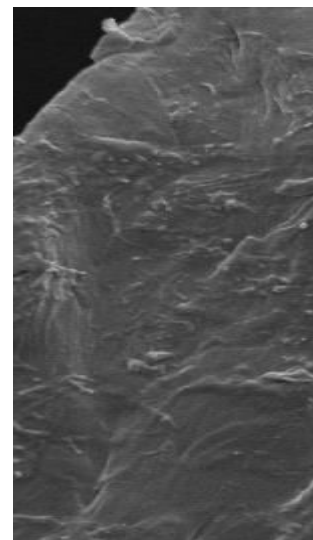
Slika 3.7. Efekti želatinizacije nitroceluloze



Vergrößerung = 1.00 K X
Arbeitsabstand = 5.5 mm



= 1.00 K X
d = 5.0 mm



= 10.00 kV Vergrößerung
= SE1 Arbeitsabstand

Netretirana NC

NC+DFA

NC+Ak II

Slika 3.8. Efekti želatinizacije vlakna nitroceluloze

Kao rezultat želatinizacije, Akardit II se predstavlja homogeno, u molekularnoj disperziji između NC molekula. Zbog svoje baznosti, Akardit II neutrališe postojeće ostatke kiselina, reagujući sa nitro i sulfonilnim grupama, čime se sprečava odvajanje azotnih oksida od samog početka. Ova činjenica može objasniti pojavu da se sadržaj ovog stabilizatora jedva smanjuje tokom vremena, kao i to da se retko pojavljuju nitroderivati (u malim procentima) [101].

Očigledno je da izuzetan stabilizirajući efekat Akardita II na nitrocelulozu potiče od njene sposobnosti da u čvrstom stanju izvrši njenu želatinizaciju. S obzirom da je

želatizacija ili bolje reći fina molekularna disperzija stabilizatora, tako značajan faktor, postaje jasno i zašto su mnoge metode za prognoziranje kinetike utroška stabilizatora pokazivale nerealno visoke vrednosti za životni vek baruta, imajući u vidu da su bazirane na regresionim proračunima iz rezultata eksperimenata, sprovedenih na višim temperaturama, obično iznad tačke topljenja stabilizatora.

4. OCENA I PRAĆENJE HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA I RAKETNIH GORIVA

Ocena stabilnosti baruta je vrlo kompleksan proces, koji obuhvata nekoliko neophodnih koraka, čija je realizacija preduslov za konačnu ocenu stabilnosti. Ti koraci se odnose na:

- izbor parametra na osnovu koga će se ocenjivati stabilnost - izdvajanje gasova, promena boje indikatora, promena pritiska, koncentracija pojedinih komponenti, pokazatelji toplotne aktivnosti, hemijske promene i dr. (teoretski i eksperimentalno je potrebno pokazati zavisnost i vezu izabranog parametra i stabilnosti),
- izbor metode ispitivanja izabranog parametra, specifično za svaki izabrani parametar,
- izbor instrumenata - vrsta, selektivnost, jednoznačnost, reproducibilnost i osetljivost instrumenta za merenje izabranog parametra stabilnosti izabranom metodom,
- izbor reprezentativnog uzorka za ispitivanje, na osnovu čijih će se rezultata doneti ocena o stanju celokupne količine na koju se uzorak odnosi,
- način pripreme uzorka,
- tretman uzorka u cilju prognoziranja budućeg ponašanja - metodologija ubrzanog starenja, temperatura, vreme i uslovi tretmana,
- kriterijume za ocenu stabilnosti na osnovu dobijenih vrednosti izabranog parametra stabilnosti.

Svet danas prepoznaje tri grupe metoda za ocenu hemijske stabilnosti baruta, čiju suštinu predstavljaju :

- klasični testovi hemijske stabilnosti - zasnivaju se na temperiranju uzorka baruta tokom određenog vremena i praćenju intenziteta promene nekog fizičko-hemijskog pokazatelja, ili se pak meri vreme temperiranja na određenoj temperaturi do postizanja određenog stanja,
- praćenje promena u hemijskom sastavu baruta u odnosu na početno stanje ili promena nakon termičkog tretmana, pre svega promena u koncentraciji stabilizatora u sastavu baruta,
- merenje i praćenje termičkih karakteristika baruta tokom tretmana na povišenoj temperaturi, izračunavanje kritičnih parametara, procena mogućnosti za stvaranje uslova za samozapaljenje ili merenje razvijanja toplote i toplotnog fluksa [102].

Izdvajanje gasova, gubitak mase, smanjenje i distribucija molekulske mase NC, opadanje početne koncentracije stabilizatora, nastajanje toplote i sl. predstavljaju pojave koje prate starenje i dekompoziciju baruta. Ove pojave su iskorišćene za razvoj metoda, kojima se ocenjuje hemijska stabilnost, analizira kinetika degradacije te predviđa vek upotrebe i trajanja baruta. Metode se zasnivaju na praćenju fizičko-hemijskih parametara hemijske evolucije baruta i RG.

Budući da je većinu eksperimenata nemoguće sprovesti na običnim temperaturama, jer se navedeni procesi odvijaju veoma sporo, vrši se ubrzano starenje baruta na povišenim temperaturama, radi smanjenja vremena eksperimenta. Međutim, s obzirom na složenost mehanizama hemijskih i fizičkih procesa i činjenicu da visoke temperature uzrokuju promenu mehanizama starenja, poželjno je da se testovi izvode na temperaturama što bliže normalnim temperaturama čuvanja baruta.

Izbor metode za kontrolu hemijske stabilnosti baruta uslovljen je ciljem istraživanja. U odnosu na klasične, savremene, instrumentalne analitičke metode su, zbog znatno poboljšane detekcije, sve više zastupljene u današnjim istraživanjima [103].

4.1. SAVREMENE ANALITIČKE METODE ZA KONTROLU HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA

Pri oceni hemijske stabilnosti baruta i RG potrebno je odabrati parametar, koji na najbolji način opisuje proces starenja, a zatim i instrumentalnu metodu kojom se prati promena tog odabranog parametra. Metoda mora biti brza, a dobijeni rezultati tačni i reproduktivni.

Savremene metode se baziraju na praćenju promena koje nastaju: difuzijom gasova iz baruta u okolnu sredinu, reakcijama sa stabilizatorom i na kraju, praćenju promena, koje nastaju reakcijama sa osnovom baruta (NC/NGL). Razvijeno je mnogo savremenih metoda, međutim, nisu sve našle primenu u zvaničnim testovima za ocenu hemijske stabilnosti baruta i RG.

Tako se stvaranje azotnih oksida prati metodom *hemiluminiscencije*.

Za praćenje oslobođenih gasova primenjuju se:

- *FTIR-hemometrija*,
- *Vakuum test stabilnosti*

Merenje sadržaja stabilizatora i njegovih derivata u barutu omogućavaju:

- *HPLC (visoko performansna tečna hromatografija)*,
- *LC-MS (tečno-masena hromatografija)*,
- *GC (gasna hromatografija)*,
- *GC-MS (gasno-masena hromatografija)*,
- *TLC (tankoslojna hromatografija)*,
- *UV spektroskopija*

Praćenje distribucije molekulskih masa NC vrši se pomoću *gel-permeabilne hromatografije (GPC) ili određivanjem viskoziteta NC*.

Merenje toplotnog toka pri dekompozicionim reakcijama, omogućavaju:

- *HFC (Izotermska mikrokolorimetrija)*,
- *DSC (Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija)*,

Ni jedna od navedenih metoda ne daje potpune podatke o hemijskoj stabilnosti, već samo zajedno mogu dati kompletniju sliku o stanju baruta i RG [104].

4.2. METODE ZA ODREĐIVANJE SADRŽAJA STABILIZATORA

Sadržaj stabilizatora je parametar, koji je usko povezan sa procesom dekompozicije baruta i RG, pa se zbog toga rezultati određivanja sadržaja preostalog stabilizatora u prirodno i ubrzano starenim uzorcima baruta koriste za kontrolu hemijske stabilnosti baruta i procenu veka njegove upotrebe. Međutim, sadržaj stabilizatora, na osnovu kojeg se donosi odluka o stabilnosti baruta, raznolik je u različitim zemljama.

Tako je kriterijum za stabilnost jednobaznih baruta:

- a) prema švedskom standardu - minimum 0,2 % DFA, maksimum 0,2 % di-nitro-derivata DFA, a tri-nitro-derivati ne smeju biti prisutni [35];
- b) prema NATO standardu STANAG 4117 [31], nakon grejanja 60, odnosno 120 dana na 65,5 °C sadržaj stabilizatora treba biti iznad 0,3 % za sigurni vek trajanja u sledećih 5, odnosno 10 godina,
- c) U Srbiji, prema važećem SORS 8069/91 [32], kriterijum je sadržaj čistog stabilizatora iznad 0,2 % i sadržaj efektivnog stabilizatora iznad 0,5 %.

Kod jednobaznih baruta, radi definisanja veka trajanja (veka sigurnog skladištenja), sva tri standarda, osim sadržaja DFA uzimaju u obzir i mono-nitro-derivate, koji takođe imaju stabilizirajuću funkciju.

Za barute stabilizovane sa Centralitom, kriterijum za vek trajanja je prema STANAG 4117- 0,3 % sadržaja stabilizatora, a prema SORS 8069/91, barut zadovoljava ako sadrži 30 % od početne koncentracije stabilizatora.

Kada barut ima predviđeni sadržaj stabilizatora, on je siguran do naredne kontrole. Međutim, događala su se odstupanja od ovog pravila koja su rezultirala požarima, čak i eksplozijama, u municijskim skladištima. Uzrok je naglo povećanje brzine trošenja stabilizatora i/ili brzine nastajanja toplote, što su opredeljujući parametri za sklonost nekog baruta prema samozapaljenju. Takođe, događalo se da barut na poslednjoj sigurnosnoj kontroli pokaže nizak sadržaj stabilizatora, ali u dozvoljenim granicama. Zatim je, pre naredne kontrole, u pojedinim ubojnim sredstvima (UbS) došlo do samozapaljenja, a u drugim, laborisanim sa istom serijom baruta, nije došlo do samozapaljenja, iako je u međuvremenu i u njima sadržaj stabilizatora naglo opao [70].

Razlog za ovako ponašanje baruta je nepoznat. Takođe, uzrok naglog povećanja utroška stabilizatora nije utvrđen. Zato je veoma važno da brzina trošenja stabilizatora ostane konstantna, jer je to direktna potvrda da je i brzina dekompozicije baruta takođe konstantna.

S druge strane, vrednost stabilizatora ispod propisanog kriterijuma, npr. DFA ispod 0,3 % po srpskom standardu (odnosno 0,2 % po švedskom standardu), ne treba biti briga za bezbednost baruta. U većini slučajeva barut se može skladištiti mnogo duže, nakon dostizanja ove granice, bez bilo kakvog rizika od samozapaljenja, s obzirom da mono- i di-nitro-derivati stabilizatora takođe imaju stabilizujuću ulogu. Pri tome je moguće da barut balistički ne zadovolji.

Takođe, kada se dobiju male vrednosti stabilizatora, treba ponoviti analize na drugom uzorku. Događa se da su male vrednosti stabilizatora prisutne samo u pojedinim barutnim zrnima, zbog neravnomerne raspodele stabilizatora u barutu, što ne znači da će se u njima dogoditi autokataliza. Naime, stabilizator će u ova zrna dospeti difuzijom iz susednih zrna [70], čak i preko gasne faze. Ipak, ove pojave, ukupno gledano, negativno utiču na stabilnost baruta.

Za određivanje sadržaja stabilizatora ranije su korišćene instrumentalne metode, kao što su spektrofotometrijske (u ultravioletnom i vidljivom delu spektra), polarografske i hromatografske metode.

Nakon višegodišnje primene, prednost je data hromatografskim metodama (tečna, gasna, tankoslojna hromatografija) a u poslednje vreme sve se više koriste HPLC-MS, GC-MS, FTIR sa hemometrijom, NMR i dr. [12,28,70].

4.2.1. Metoda tečne hromatografije

Visoko performansna tečna hromatografija - HPLC je osnovna metoda za određivanje sadržaja stabilizatora [105-107]. Uvedena je sredinom sedamdesetih godina dvadesetog veka i od tada se stalno radi na njenom usavršavanju. Vodeća je metoda za određivanje sadržaja DFA i njegovih derivata (najčešće upotrebljavani stabilizator) u jednobaznim barutima. Međutim, zbog slične polarnosti i afiniteta prema stacionarnoj fazi kolone, mnogi derivati izlaze iz kolone na istom retencionom vremenu, što onemogućava njihovu separaciju. To je razlog zbog kojeg se stalno radi na usavršavanju metode HPLC, prvenstveno na izboru odgovarajuće vrste kolone, sastava mobilne faze, temperature kolone, talasne dužine detektora i sl.

U upotrebi su normalnofazni i reverznofazni sistemi HPLC. Sa adekvatnom kombinacijom kolone i mobilne faze može se postići separacija na baznoj liniji za jedinjenja od interesa. Razdvajanje DFA i derivata moguće je izvršiti primenom izokratske tehnike, sa stalnim odnosom komponenta mobilne faze.

Na normalnofaznim kolonama za eluiranje se koriste samo organski rastvarači, pri čemu najmanje polarna jedinjenja prva izlaze iz kolone. Više nitrirani i polarniji derivati eluiraju mnogo kasnije i tako postaju teži za registrovanje, jer imaju tendenciju da daju veoma ravne pikove za komponente koje su prisutne u maloj koncentraciji i zato ih je

moguće prevideti. Upotreba polarnijih rastvarača, kao što je izopropanol, skraćuje vremena retencije uz slabiju rezoluciju.

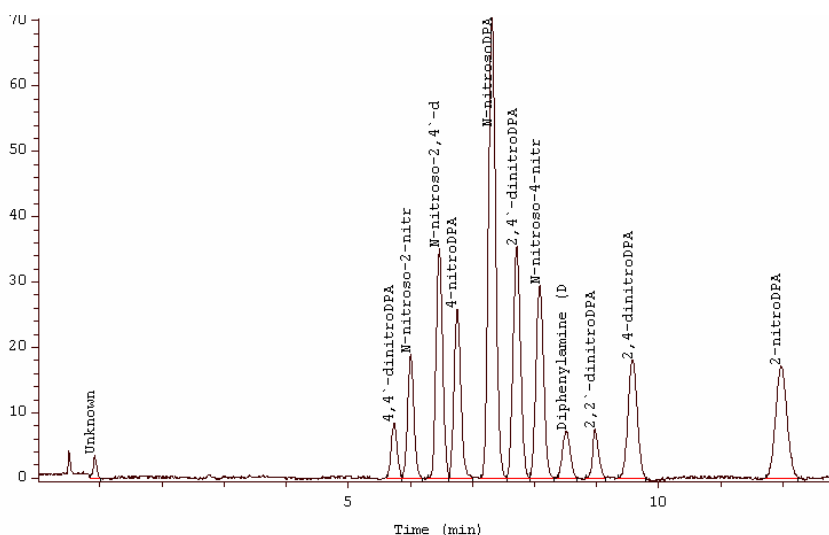
Sa razvojem tehnika kolona, razvijen je reverzno-fazni sistem. U takvom sistemu, gde se koristi mešavina vode i npr. acetonitrila, prva eluira najpolarnija komponenta injektovanog uzorka. Danas se metode za određivanje sadržaja DFA uglavnom zasnivaju na primeni reversno-fazne tehnike.

Pri korišćenju HPLC metode potrebno je voditi računa o stanju kolone. Ponekad dolazi do ireverzibilne adsorpcije DFA na koloni, što uzrokuje registrovanje nerealnih, manjih vrednosti DFA od stvarnih. Tako je vrlo izvesno da se kompletne serije baruta, pre isteka normalnog roka upotrebe, definišu kao nezadovoljavajuće i nakon toga unište, iako je u suštini stabilnost takvih uzoraka zadovoljavajuća. Zbog ovoga je neophodno vršiti uporedna ispitivanja hemijske stabilnosti baruta sa više savremenih metoda (npr. metodom mikrokalorimetrije, gasne hromatografije).

Podaci o promeni sadržaja DFA i njegovih derivata, tokom ubrzanog starenja baruta, koriste se za izračunavanje veka upotrebe baruta i RG. Pored toga, s obzirom da nitrozo- i mono-nitro-derivati DFA takođe imaju stabilizujuće dejstvo, u svetu su prisutni pokušaji da se u proračun veka upotrebe baruta uključe i ovi derivati DFA, što zahteva brzu, tačnu i preciznu metodu za određivanje njihovog sadržaja u barutu.

Zbog pretpostavke da u barutu ne bi trebali biti prisutni di-derivati DFA, prilikom HPLC analize uzorka baruta nije potrebno kvantifikovati sadržaj svih derivata koji imaju stabilizujuće dejstvo, već je potrebno samo odrediti sadržaj DFA i njegova prva tri derivata – NNODFA, 2NDFA i 4NDFA.

Na slici 4.1. prikazan je primer hromatograma uzorka baruta stabilizovanog sa DFA [73].



Slika 4.1. Hromatogram uzorka baruta stabilizovanog sa DFA

4.2.1.1. Metoda tečne hromatografije sa masenom spektrometrijom LC/MS

Tečna hromatografija-masena spektrometrija je hemijska tehnika koja kombinuje sposobnost fizičkog odvajanja tečnom hromatografijom, sa mogućnošću masene analize masenom spektrometrijom. To je vrlo moćna tehnika, veoma visoke osetljivosti i selektivnosti. Generalno, njena primena je orijentisana na opštu detekciju i identifikaciju potencijalnih hemikalija u prisustvu drugih hemikalija, odnosno u kompleksnim mešavinama.

Kombinacija tečne hromatografije sa masenom spektrometrijom je efikasna metoda za analizu nitro-derivata stabilizatora [107,108]. Nakon separacije stabilizatora i njegovih derivata sa HPLC tehnikom vrši se identifikaciju jedinjenja sa MS detektorom, prema karakterističnim jonima u masenom spektru.

Zašto se kombinuju HPLC i masena spektrometrija? Iako se HPLC koristi za odvajanje komponenti mešavine (fizička izolacija frakcija), ona nije dovoljna da nedvosmisleno pruži apsolutnu identifikaciju o analitu. Upravo maseni spektrometar obezbeđuje strukturne informacije o molekulu koji se istražuje, kao i molekularnu težinu analita. To je vrlo bitno, jer omogućuje analitičaru da eliminiše veliki broj mogućih struktura analita. Masena spektrometrija analizira molekule na temelju njihove mase (i naboja).

Prvi korak pri analizi molekula je njihova jonizacija u jonizatoru. Za to prevođenje molekula u jone koriste se - elektronska jonizacija, jonizacija brzim atomima i jonima (*Fast Atom Bombardment*) hemijska jonizacija, elektrosprej jonizacija (*Electro Spray Ionization*), matricom potpomognuta laserska desorpcija/jonizacija - MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*).

Nastali joni se provode kroz analizator (magnetski sektorski analizator, kvadrupolni analizator, „Time of flight“ (TOF) analizator i sl), uređaj koji razdvaja jone, nastale u jonizatoru, po njihovoj masi i/ili naboju. Iz analizatora, joni idu na detektor, gde proizvode električni signal koji se može registrovati na osciloskopu, printeru, računaru ili na nekom drugom uređaju.

4.3. METODE ZA MERENJE TOPLOTNE AKTIVNOSTI BARUTA

4.3.1. Mikrokolorimetrija

Mikrokolorimetrija je jedina savremena metoda koja prati direktni uzročnik samozapaljenja – brzinu oslobađanja toplote. Bazirana je na kalorimetrima sa visokom osetljivošću, što omogućava nadgledanje hemijskih reakcija sa malim brzinama.

Na osnovu sveobuhvatnih i višegodišnjih istraživanja, opšte je prihvaćeno da je praćenje toplotne aktivnosti glavni parametar, na osnovu kojeg se može doneti zaključak o stabilnosti baruta.

Reakcije termalne dekompozicije NC su egzotermne i mogu dovesti do akumuliranja toplote, što za posledicu može imati povećanje temperature do te mere, da se stvore uslovi za samozapaljenje.

Sa razvojem instrumentalne tehnike dovoljne osetljivosti, konkretizovana su istraživanja u oblasti toplotne aktivnosti baruta.

Suština modela je u tome da je postavljena jednačina, u kojoj su povezane brzina nastajanja toplote usled razgradnje NC, brzina razmene sa okolinom i količina toplote, koja, kao razlika između ove dve veličine, ostaje akumulirana u materijalu i dovodi do povećanja temperature [77, 109,110].

U proceni hemijske stabilnosti baruta, praćenjem njegove toplotne aktivnosti, definisana su dva pristupa:

- određivanje kritičnog prečnika samozapaljenja na osnovu toplotne teorije eksplozije
- praćenje toplotne aktivnosti baruta merenjem toplotnog fluksa.

Princip prve metode se zasniva u određivanju kritičnog prečnika ispitivanog baruta, kod koga može doći do samozapaljenja u uslovima skladištenja. Metoda podrazumeva merenje brzine razvijanja toplote u najkritičnijem delu uzorka (geometrijskom centru) za vreme termostatiranja na temperaturi od 60 °C [80]. Izmerena vrednost brzine razvijanja toplote usled dekompozicije baruta, koristi se dalje za izračunavanje kritičnog prečnika u zavisnosti od temperature.

Poznavanjem količine toplote koja se akumulira u jedinici vremena, može se odrediti:

- energija aktivacije procesa dekompozicije baruta,
- vreme do gubitka određene količine toplote u uslovima skladištenja, što može poslužiti kao mera balističke stabilnosti baruta,
- veličina kritičnog prečnika na osnovu kojeg se može proceniti mogućnost samozapaljenja baruta.

Poređenjem ovih vrednosti sa prečnikom čaure municije u kojoj je barut laborisan, ocenjuje se stanje hemijske stabilnosti, odnosno mogućnost samozapaljenja u određenim uslovima skladištenja.

Tako se određuje $q_{60^{\circ}\text{C}}$, na osnovu koje se po izrazu (11) računa q_{sk} iz koje se dobija vrednost q_c (W/g). Kritična toplota (q_c), predstavlja brzinu razvijanja toplote u uzorku, čiji je prečnik jednak prečniku čaure municije u kojoj je barut laborisan ili najvećoj debljini zida raketnog motora. Na osnovu kritične toplote q_c može se, po izrazu (12), izračunati kritični prečnik D_c , koji omogućava procenu mogućnosti samozapaljenja baruta.

$$q_{\text{sk}} = q_{60^{\circ}\text{C}} e^{-\frac{E}{R} \left[\frac{333 - T_{\text{sk}}}{333 T_{\text{sk}}} \right]} \quad (11)$$

$$D_c = \sqrt{\frac{\lambda \delta R T^2}{E_a \rho q_c}} \quad (12)$$

gde je: λ – toplotna provodljivost baruta ($\approx 0,16$ W/mK), δ – bezdimenzionalni parametar oblika baruta (cilindar = 2,00; kugla = 3,42 i pločica = 0,91), R – univerzalna gasna konstanta, ρ – gustina baruta (1500-1650 kg/m³).

Na žalost, ni merenja pomoću savremenih mikrokalorimetra ne mogu dati pouzdanu ocenu ako se kao kriterijum hemijske stabilnosti koristi kritični prečnik – D_c . Razlog je čitav niz pretpostavki i aproksimacija koje se uvode u proceni mogućnosti razmene nastale toplote sa okolinom, uslovima za akumulaciju toplote i teorijom samozapaljenja.

Drugi pristup u proceni hemijske stabilnosti baruta praćenjem njegove toplotne aktivnosti je prihvaćen i standardizovan kroz NATO standard STANAG 4582 [77]. NATO koncept mikrokalorimetrije je zasnovan na korišćenju mnogo sofisticiranije opreme visoke osetljivosti za merenje toplotnog fluksa. Matematički model je iskorišćen za svođenje merenja na nivo testa, tako što su određeni profili vremena i temperature tretmana uzorka, tokom kojeg se može verodostojno zaključiti o ponašanju baruta u narednih 10 godina, izotermalnog čuvanja na temperaturi skladištenja.

Prema STANAG 4582 brzina razvijanja toplote se meri na konstantnoj temperaturi između 60°C i 90°C, tokom proračunatog vremena za izabranu temperaturu. Ovo vreme se smatra ekvivalentnim izotermalnom skladištenju tokom 10 godina na 25°C. Meri se toplotni ekvivalent svih fizičkih i hemijskih procesa, koji se odigravaju u sistemu uz razmenu toplote, tj. meri se ukupni toplotni fluks. Maksimalna dozvoljena granica toplotnog fluksa, koja je takođe diktirana eksperimentalnom temperaturom, koristi se kao kriterijum za dovoljnu hemijsku stabilnost [77].

Tabela 4.1. Obračun ispitnih vremena t_m i granice toplotnog fluksa P_1 za različite ispitne temperature T_m

T_m [°C]	t_m [dana]	P_1 [μ W/g]	T_m [°C]	t_m [dana]	P_1 [μ W/g]
60	123.0	9.8	76	16.90	71.1
61	108.0	11.1	77	15.00	80.0
62	95.0	12.6	78	13.40	90.0
63	83.6	14.4	79	11.90	101.0
64	73.6	16.3	80	10.60	114.0
65	64.9	18.5	81	9.43	127.0
66	57.2	21.0	82	8.41	143.0
67	50.5	23.8	83	7.50	160.0
68	44.6	27.0	84	6.70	179.0
69	39.4	30.5	85	5.98	201.0
70	34.8	34.5	86	5.35	225.0
71	30.8	39.0	87	4.78	251.0
72	27.3	44.0	88	4.28	281.0
73	24.2	49.7	89	3.83	314.0
74	21.5	56.0	90	3.43	350.0
75	19.0	63.1			

Zbog niza pretpostavki, na kojima je zasnovan model određivanja kritičnog prečnika samozapaljenja, izvesno je da one mogu kompromitovati pouzdanost tog modela pri oceni stabilnosti baruta. Iz tog razloga, procena stabilnosti, definisana standardom STANAG 4582, sve više je prisutna kao obavezna dopuna modelu određivanja kritičnog prečnika samozapaljenja, kako bi se sa različitih strana donela pouzdana odluka.

4.3. KONTROLA HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA I RAKETNIH GORIVA U SVETU

Mnogobrojna istraživanja uslova testiranja i metodologije kontrole hemijske stabilnosti baruta i RG, a posebno u zemljama članicama NATO saveza, rezultirala su pojavom svetski priznatih i opšteprihvaćenih standarda, koji su osnova za karakterizaciju baruta i RG. U njima su sadržani i opisani radni uslovi i različiti postupci testiranja i ocene hemijske stabilnosti, zavisno od vrste baruta i prisutnog stabilizatora [80].

Pomenuti standardi se većinom nalaze u jednoj od sledećih grupa:

- ❖ MIL-STD (Military Standards, USA) – Vojni standardi, USA;
- ❖ STANAG (Standardisation Agreement of NATO/PfP), Standardizacioni sporazum NATO;
- ❖ AOP-7 (Allied Ordnance Publication) – Savezna publikacija borbene tehnike;
- ❖ DEF STAN (Defence Standards, GB) – Standardi odbrane, Velika Britanija;
- ❖ TL (Technische Lieferbedingungen, Deutschland) – Tehnički uslovi, Nemačka.

Kada su u pitanju NATO standardi, svakako je vredno napomenuti STANAG 4170 [111], koji propisuje principe i metodologiju za karakterizaciju eksplozivnih materija za vojnu upotrebu. Ne sadrži testove sa detaljnim uputstvima, već upućuje na specifične STANAG standarde, koji mogu biti primenjeni za odabrano testiranje, zavisno od vrste eksplozivne materije.

Zemlje članice NATO su u obavezi da primenjuju ove STANAG standarde, s tim da mogu još uvek da koriste i svoje nacionalne standarde, ukoliko su oni sadržani u AOP-7 [112]. Ovaj standard sadrži uputstva o testovima i podacima koji se zahtevaju pri karakterizaciji baruta i RG za vojnu primenu.

Značajniji aktuelni standardi, vezani za barute i RG su: AOP-48 Ed.2 [34], koji se odnosi na ocenu hemijske stabilnosti i predviđanje veka upotrebe baruta i RG određivanjem sadržaja stabilizatora, STANAG 4582 [77], vezan za ocenu hemijske stabilnosti baruta i RG merenjem toplotnog fluksa metodom HFC i STANAG 4556 [113], koji propisuje test vakuum stabilnosti.

5. PROCENA VEKA UPOTREBE BARUTA I RAKETNIH GORIVA PRAĆENJEM POTROŠNJE STABILIZATORA

Postupak ocene hemijske stabilnosti baruta i RG te procena veka njihove upotrebe, određivanjem sadržaja stabilizatora, propisan je različitim STANAG testovima. Vrsta baruta i prisutni stabilizator u njemu su osnova za izbor testova koji će se primenjivati pri ispitivanju. Zavisno od izabranih radnih uslova i kriterijuma, koriste se testovi ubrzanim starenjem uzorka na jednoj temperaturi (STANAG 4117, STANAG 4541, STANAG 4542) i ubrzanim starenjem uzorka na više temperatura (STANAG 4527). Primenu je našao i brzi test bez ubrzanog starenja barutnog uzorka, tankoslojna hromatografija (Thin-layer chromatography-TLC), metod sertifikovan u SAD, ali i HPLC metod, koji nije STANAG test [80].

Tako se prema testu STANAG 4117, ocena hemijske stabilnosti baruta i RG, koji kao stabilizator sadrže DFA ili EC, vrši ubrzanim starenjem baruta i RG, 60 ili 120 dana na temperaturi 65,5 °C.

Test STANAG 4541, odnosi se na ocenu hemijske stabilnosti dvobaznih baruta sa manje od 15 mas % NGL, stabilisanih sa DFA. Test propisuje ubrzano starenje uzoraka 60 dana na 60 °C.

Test STANAG 4542 razvijen je u cilju ocene hemijske stabilnosti dvobaznih sastava sa više od 15 mas % NGL, stabilisanih sa 2-NDFA i propisuje starenje uzoraka 35 dana na 60 °C.

Zadata vrednost kritičnog sadržaja stabilizatora, na osnovu koje se donosi odluka da li je neki barut na granici stabilnosti, predstavlja kriterijum za ocenu hemijske stabilnosti.

Pri konstantnoj brzini trošenja stabilizatora, STANAG testovi propisuju sledeće kriterijume:

- Najniži prihvatljiv sadržaj DFA ili CI je 0,2 %, a DFA_{ef} je 0,3 % ;
- Relativna potrošnja stabilizatora, DFA_{ef} ili CI, treba da je ≤ 50 % u odnosu na početnu vrednost;
- Apsolutna potrošnja stabilizatora, DFA_{ef} ili CI treba da je $\leq 0,5$ %.

Nakon određivanja sadržaja preostalog stabilizatora u barutu i RG, vrši se ocena hemijske stabilnosti ispitivanog baruta ili RG, u periodu najmanje 5 ili 10 godina na temperaturi skladištenja, 25°C.

U barutima, koji kao stabilizator imaju DFA i CI, prvo se troši stabilizator veće reaktivnosti - DFA, dok sadržaj CI za to vreme ostaje konstantan. Stoga je standardom zadat kriterijum, samo za potrošnju efektivnog DFA (DFA_{ef}), pri čemu se isti izračunava prema jednačini (13):

$$DFA_{ef} = DFA + 0,85 \cdot NNODFA \quad (13)$$

NATO članice od 2008. godine koriste najnoviji standard AOP-48 Ed.2. koji omogućava slobodan izbor radnih uslova testa (temperatura i vreme) i propisuje blaže kriterijume za ocenu hemijske stabilnosti baruta i RG. Procena hemijske stabilnosti jednobaznih baruta stabilisanih sa difenilaminom, saglasno AOP-48 Ed.2. vrši se na osnovu sadržaja efektivnog DFA, koji se računa prema izrazu (13).

Prema ovom standardu, barut ili RG će biti biti stabilni najmanje 10 godina na temperaturi od 25 °C, ako su zadovoljena dva kriterijuma: maksimalna potrošnja efektivnog stabilizatora tokom ubrzanog starenja ≤ 80 % početnog sadržaja efektivnog stabilizatora i minimum preostalog stabilizatora nakon starenja $\geq 0,2$ % [34].

"Brzi" test za ispitivanje hemijske stabilnosti baruta i RG zasniva se na metodi tankoslojne hromatografije (TLC), i koristi se danas u svetu za detekciju sadržaja stabilizatora u uzorcima baruta i RG na mestu uskladištenja municije, uz primenu prenosivog TLC kompleta [114,115].

Na osnovu sadržaja efektivnog stabilizatora prisutnog u barutu i RG, test za sat vremena daje informaciju o trenutnom stanju baruta i RG. Saglasno usvojenim kriterijumima vrši se kategorizacija baruta i RG i propisuje se dalji postupak sa njima.

Uzorci sa sumnjivim ili kritičnim sadržajem stabilizatora šalju se u laboratoriju na ispitivanje HPLC i mikrokalorimetrijskim metodama.

Osnovu opisivanja, proračunavanja i predviđanja procesa utroška stabilizatora tokom dekompozicije baruta (prirodno ili ubrzano starenje) predstavlja jednačina za brzinu reakcije potrošnje stabilizatora. Zavisno od jednačine na kojoj se zasnivaju, koriste se različiti kinetički modeli potrošnje stabilizatora, a najviše sledeća tri [80]:

5.1. EKSPONENCIJALNI KINETIČKI MODEL – REAKCIJA PRVOG REDA

Reakcija utroška stabilizatora usled termičke dekompozicije baruta, najčešće se može aproksimirati nepovratnom reakcijom prvog reda. U tom slučaju brzina reakcije jednaka je [96]:

$$\left(\frac{dC(t,T)}{dt}\right)_T = -k(T) \cdot C(t,T) \quad (14)$$

Integracijom jednačine (14), dobija se jednačina (15) za izračunavanje sadržaja stabilizatora, po kojoj je i model dobio naziv s obzirom na njen eksponencijalni oblik,

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (15)$$

gde su: C – sadržaj stabilizatora u barutu u funkciji vremena t i temperature T ,

C_0 – početni sadržaj stabilizatora i k – konstanta brzine reakcije na datoj temperaturi.

Zavisnost konstante brzine reakcije utroška stabilizatora data je Arenijusovom (Arrhenius) jednačinom (16).

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ ili } \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (16)$$

gde su: A – predeksponencijalni faktor, E_a – energija aktivacije potrošnje stabilizatora i R – univerzalna gasna konstanta.

Određivanjem sadržaja stabilizatora u uzorcima baruta, ubrzano starenim različito vreme na različitim temperaturama (npr. 60, 70, 80 °C), može se odrediti E_a korišćenjem logaritamskog oblika Arenijusove jednačine (16), jer je zavisnost $\ln k$ od $1/T$ linearna pa se E_a izračuna iz nagiba pravca. Poznavanjem E_a i konstante brzine reakcije na povišenoj temperaturi, može se na osnovu jednačine (15) izračunati konstanta brzine reakcije utroška stabilizatora na temperaturi skladištenja.

Energija aktivacije se može izračunati i kada su poznate vrednosti konstanti brzina reakcije na dve različite temperature, na osnovu izraza.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (17)$$

Izraz (17) omogućuje da se na osnovu konstante brzine reakcije na povišenoj temperaturi odredi konstanta brzine reakcije utroška na stabilizatora na normalnoj temperaturi, odnosno temperaturi skladištenja.

Na osnovu iznetog, iz jednačina (15) i (16) dobija se jednačina (18) za izračunavanje konstante brzine reakcije, odnosno jednačina (19) za proračun vremena potrebnog za dostizanje datog stepena utroška stabilizatora (stepen degradacije stabilizatora), tj. za procenu veka upotrebe i/ili veka trajanja baruta, zavisno od usvojenog kriterijuma kritičnog sadržaja stabilizatora.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (18)$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} \quad (19)$$

Ako se za kriterijum stabilnosti usvoji pad sadržaja stabilizatora na 50% od početne vrednosti, onda je vek trajanja baruta vreme za koje koncentracija stabilizatora dostigne polovinu svoje početne vrednosti, ($C = C_0/2$). Vek trajanja baruta računa se prema izrazu:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \quad (19.a)$$

5.2. LINEARNI KINETIČKI MODEL– REAKCIJA NULTOG REDA

Ponekad se reakcija utroška stabilizatora usled termičke dekompozicije baruta, odvija po modelu nultog reda. U tom slučaju brzina reakcije jednaka je:

$$\left(\frac{dC(t,T)}{dt} \right)_T = -k(T) \quad (20)$$

Integrisanjem jednačine (20), uz uslov da je za $t = 0$, $C_0 = C$, dobija se jednačina (21) za izračunavanje konstante brzine reakcije, odnosno jednačina (22) za izračunavanje vremena do utroška određenog sadržaja stabilizatora,

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (21)$$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (22)$$

Standard STANAG 4527 [33] standardizuje metodologiju procene-predviđanja veka upotrebe baruta i RG, čiji testovi daju relativno pouzdanu procenu. Uzorci baruta se ubrzano stare na najmanje tri temperature, u intervalu od 40-80 °C, a preporučljivo je da jedna od tih temperatura bude 65,5 °C, koja se inače koristi i pri oceni hemijske stabilnosti baruta. U skladu sa ovim standardom potrošnja stabilizatora sa vremenom se može opisati jednačinama prvog reda [21,96], ali i nultog reda. Kinetička analiza i Arenijusov proračun daju kao rezultat vrednost energije aktivacije, koja dalje omogućava proračun veka upotrebe na temperaturi skladištenja. STANAG 4527, kao vek upotrebe, propisuje vreme potrebno za potrošnju polovine početnog sadržaja stabilizatora, na temperaturi skladištenja od 25 °C.

5.3. EKSPONENCIJANI I LINEARNI KINETIČKI MODEL – REAKCIJA PRVOG I NULTOG REDA

Najnovija istraživanja opisuju reakciju utroška stabilizatora usled dekompozicije baruta po modelu promenljivog reda (kombinacije reakcija prvog i nultog reda) [21,25]. Radi se o kombinaciji eksponencijalnog i linearnog kinetičkog modela, koji daje sledeće jednačine:

$$-\left(\frac{dC(t,T)}{dt}\right)_T = k_0(T) + k_1(T) \cdot C(t,T) \quad (23)$$

$$k_0 = A_0 \cdot e^{-\frac{E_{a0}}{RT}} \quad (24)$$

$$k_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \quad (25)$$

gde su: k_0 i k_1 – konstante brzina reakcija nultog i prvog reda, a A_0 , A_1 , E_{a0} i E_{a1} odgovarajući predeksponencijalni faktori i energije aktivacije iz Arenijusove jednačine.

Integrisanjem jednačine (23), dobija se jednačina (26), koja opisuje opadanje sadržaja stabilizatora u barutu tokom vremensko-temperaturnog intervala upotrebe

$$C = -\frac{k_0}{k_1} + \left(\frac{k_0}{k_1} + C_0\right) \cdot e^{-k_1 t} \quad (26)$$

i jednačina (27) za proračun vremena potrebnog za pad koncentracije stabilizatora do određene vrednosti

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \left(\frac{1 + \frac{k_0}{C_0 \cdot k_1}}{\frac{C}{C_0} + \frac{k_0}{C_0 \cdot k_1}} \right) \quad (27)$$

Za $C/C_0 = 0$, iz jednačine (27) dobija se jednačina (28) za računanje vremena t_0 potrebno za potpunu potrošnju stabilizatora:

$$t_0 = \frac{1}{k_1} \ln \left(\frac{C_0 \cdot k_1}{k_0} + 1 \right) \quad (28)$$

Prvi član u jednačini (23) opisuje brzinu potrošnje stabilizatora u difuzionoj oblasti, dok se drugi član odnosi na brzinu potrošnje stabilizatora u kinetičkoj oblasti. Odnos konstanti brzina reakcija u jednačini (26) predstavlja graničnu koncentraciju, koja razdvaja difuzionu od kinetičke oblasti:

$$\frac{k_0}{k_1} = C_{D-F} \quad (29)$$

Uz pretpostavku da granična koncentracija ne zavisi od temperature, tj. da je

$E_{a0} = E_{a1} = E_a$, dobija se

$$C_{D-F} = \frac{A_0}{A_1} \quad (30)$$

$$C = -C_{D-F} + (C_{D-F} + C_0) \cdot e^{-k_1 t} \quad (31)$$

Za razliku od eksponencijalnog modela, koji bazira na kinetici reakcije prvog reda, kinetički model po reakciji promenljivog reda (prvog i nultog) bolje opisuje proces hemijske transformacije stabilizatora tokom dekompozicije nitro-estara. Naime, ovaj kinetički model pretpostavlja jedinstvenu energiju aktivacije reakcije stabilizatora sa azotnim oksidima i uvodi graničnu koncentraciju, koja ne zavisi od temperature. U ranoj fazi i do utroška oko 50 % početnog sadržaja stabilizatora, mehanizam utroška stabilizatora se odvija po modelu reakcije prvog reda. Međutim, kako sadržaj stabilizatora opada tako se i menja red reakcije od prvog ka nultom redu [21,71]. Pri tome, utrošak stabilizatora, prema tome i red reakcije, izuzetno mnogo zavise od temperature i vlage.

5.4. KINETIČKI MODEL *n*-og REDA

Istraživanja koja je sproveo Bon [94, 97] pokazala su da dugogodišnji opis potrošnje stabilizatora izrazom za brzinu reakcije prvog reda, iako jednostavan, ima i određenih nedostataka [80],

- sadržaj stabilizatora u praksi opada brže ka nuli nego što je to predviđeno jednačinom za brzinu reakcije prvog reda,
- javlja se odstupanje od eksponencijalnog ponašanja pri nižim koncentracijama preostalog stabilizatora u barutu i RG, tj. jednačina nije prihvatljiva za opis niskih koncentracija preostalog stabilizatora u barutima i RG.
- pomenuta jednačina nema mogućnost predviđanja trenutka potpune potrošnje stabilizatora.

Novi standard AOP-48, Ed.2 [34], u cilju otklanjanja navedenih nedostataka, u testu za izračunavanje veka upotrebljivosti baruta i RG, preporučuje primenu i novog izraza za brzinu reakcije potrošnje stabilizatora – *n*-og reda.

Kinetički model n-og reda omogućuje određivanje optimalne vrednosti reda reakcije (n) i konstante brzine reakcije potrošnje stabilizatora na različitim temperaturama. Primenom Arenijusove jednačine izračunavaju se energija aktivacije, predeksponencijalni faktor i konstanta brzina reakcije potrošnje stabilizatora na temperaturi skladištenja.

Na osnovu tako dobijenih podataka, izračunava se vek upotrebe baruta i RG, kao vreme skladištenja na temperaturi od 25 °C nakon kojeg se dostiže kritična vrednost sadržaja stabilizatora. Kriterijum za potrošnju stabilizatora je maksimalno 50% mase stabilizatora.

$$t_{ys} = \frac{1 - Y_s^{1-n}}{k(1-n)} \quad (32)$$

gde su: t_{ys} – vreme potrebno za dostizanje datog stepena degradacije, Y_s – stepen degradacije stabilizatora i k – konstanta brzine reakcije na datoj temperaturi. Saglasno standardu AOP-48, u jednačini (32) se koriste vrednosti $Y_s=0,5$ i $k_n(25\text{ °C})$

Za razliku od eksponencijalnog, ovaj model ima odličnu ekstrapolacionu sposobnost, odnosno mogućnost izračunavanja trenutka potpune potrošnje stabilizatora. Vreme potrebno za potpunu potrošnju stabilizatora ima konačnu vrednost i duže je od onog izračunatog eksponencijalno-linearnim modelom.

$$t_0 = \frac{1}{k(T)} \left(\frac{1}{1-n} \right) \quad (33)$$

Uslov za korišćenje jednačine (33) je n manje od 1.

Standard AOP-48 ne preporučuje upotrebu kinetičkog modela n-og reda pri sadržaju stabilizatora ispod 20% početne vrednosti sadržaja stabilizatora.

5.5. EKSTRAPOLACIJA PODATAKA SA POVIŠENIH NA TEMPERATURU SKLADIŠTENJA

Pored matematičkog opisa reakcije potrošnje stabilizatora, tj. nakon određivanja zavisnosti brzine reakcije od koncentracije stabilizatora, važno je da se pronade i odgovarajuća temperaturna zavisnost konstante brzine reakcije potrošnje stabilizatora u barutu.

Tokom višegodišnjih istraživanja, razni autori su vršili ekstrapolaciju podataka sa temperature testa na temperaturu skladištenja, primenom Bertolovog i Arenijusovog izraza, te njihovih kombinacija i modifikacija [94,96, 97, 116].

5.5.1. Ekstrapolacija primenom Bertolovog izraza

Ekstrapolacija podataka koji se odnose na potrošnju stabilizatora do neke zadate granične vrednosti, sa povišenih temperatura eksperimenta na temperaturu skladištenja, vrši se primenom izraza [94, 96]

$$t_{skl} = t_T \cdot F \cdot (T_T - T_{skl}) / 365, 25 \cdot \Delta T_F \quad (34)$$

gde je:

t_{skl} - vreme u godinama, potrebno da se potroši određen sadržaj stabilizatora, na temperaturi skladištenja

t_T - vreme u danima, potrebno da se potroši određen sadržaj stabilizatora, na temperaturi testa

F - faktor promene brzine reakcije potrošnje stabilizatora za promenu temperature 10 °C; usporavanje reakcije sa opadanjem temperature i ubrzavanje sa porastom temperature

T_T - temperatura testa (°C)

T_{skl} - temperatura skladištenja (°C)

ΔT_F – temperaturni opseg za korišćenu vrednost faktora F (za ovu primenu se koristi $\Delta T_F = 10^\circ\text{C}$, a iskustveno, vrednost F iznosi 3).

Nedostatak ovog načina ekstrapolacije je taj što u opsegu od 20-95 °C ne uzima u obzir promenu mehanizma reakcije potrošnje stabilizatora.

5.5.2. Ekstrapolacija primenom Arenijusovog izraza

Vrši se primenom sledećeg izraza [96]:

$$t_{skl} = \frac{t_T}{365,25} \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{skl}} - \frac{1}{T_T} \right) \right] \quad (35)$$

gde je

t_{skl} - vreme u godinama, potrebno da se potroši određen sadržaj stabilizatora, na temperaturi skladištenja

t_T - vreme u danima, potrebno da se potroši određen sadržaj stabilizatora, na temperaturi testa

E_a – Energija aktivacije reakcije potrošnje stabilizatora u temperaturnom opsegu ubrzanog starenja (J/mol)

T_T - temperatura testa (K)

T_{skl} - temperatura skladištenja (K)

R – univerzalna gasna konstanta

Energija aktivacije ne može da se odredi na osnovu podataka dobijenih na samo jednoj temperaturi starenja. Zato se ekstrapolacija na niže temperature vrši korišćenjem iskustvenih vrednosti energija aktivacije, uključujući granice sigurnosti.

Osnovni preduslov za proračun parametara dobijenih ubrzanim starenjem, na uslove prirodnog skladištenja, je uzimanje u obzir promene mehanizma reakcije potrošnje stabilizatora u opsegu temperatura od ambijentne do povišene, na kojoj je uzorak testiran.

Energije aktivacije potrošnje stabilizatora u barutima, nezavisno od sastava, iznose približno 80 kJ/mol u temperaturnom intervalu 40-60 °C i približno 120 kJ/mol u intervalu 40-100 °C.

Ekstrapolacija sa temperatura testa viših od 60 °C vrši se primenom izraza (35) i korišćenjem iskustvene vrednosti $E_a = 120$ kJ/mol; ekstrapolacija sa temperatura testa nižih od 60 °C vrši se primenom izraza (35) i korišćenjem iskustvene vrednosti $E_a = 80$ kJ/mol.

6. PROCENA VEKA UPOTREBE BARUTA I RAKETNIH GORIVA MERENJEM TOPLOTNOG FLUKSA

Metodom HFC se ispituje mogućnost samozapaljenja, usled hemijske nestabilnosti baruta i RG. Tom savremenom tehnikom se mogu obezbediti potpuno realne informacije o stvaranju toplote u barutu i očekivanoj promeni njenog toka tokom skladištenja.

NATO standard STANAG 4582 propisuje proceduru ocene hemijske stabilnosti baruta i RG na osnovu HFC metode merenja toplotnog fluksa na povišenim temperaturama i omogućuje predviđanje hemijske stabilnosti u periodu od najmanje 10 godina izotermalnog čuvanja na temperaturi skladištenja, 25 °C [77, 80]. U radu se koristi mikrokalorimetar velike osetljivosti, koji može da prati veoma spore hemijske reakcije.

Standard propisuje temperaturne i vremenske uslove testa, tokom kojih se uzorak izlaže uticaju toplote, ekvivalentnom uticaju kojem bi bio izložen pri izotermalnom čuvanju na 25 °C, u periodu od 10 godina.

Budući da izotermalno čuvanje baruta predstavlja idealan slučaj, a da u praksi može doći do povećanja brzine razvijanja toplote, STANAG 4582 propisuje i kriterijume stabilnosti, vezane za brzinu razvijanja toplote, koji obezbeđuju da porast temperature ostane mali i u najnepovoljnijim uslovima.

Baruti i RG ostaće hemijski stabilni tokom skladištenja u trajanju najmanje 10 godina na 25 °C, ako bude zadovoljen sledeći kriterijum:

- maksimalni toplotni fluks tokom eksperimenta u mikrokalorimetru ne sme da prekorači granicu obračunatu iz jednačine

$$P_1 = P_{71} \cdot e^{E_1 \left(\frac{1}{T_{71}} - \frac{1}{T_M} \right) / R} \quad (36)$$

gde je:

T_M - temperatura merenja, K;

T_{71} - 71°C = 344,15 K;

E_1 - energija aktivacije, 120 kJ/mol;

P_{71} - granica toplotnog fluksa na 71°C;

P_1 - granica toplotnog fluksa na T_M , $\mu\text{W/g}$.

Ispitivanje kinetike reakcije potrošnje stabilizatora u različitim tipovima baruta i RG na povišenim temperaturama pokazalo je da je energija aktivacije potrošnje stabilizatora približno jednaka energiji aktivacije dobijenoj ispitivanjem istih uzoraka u mikrokalorimetru. Stoga i test AOP-48 i test STANAG 4582 propisuju izračunavanje temperaturno-vremenskih uslova testa, prema istom izrazu. Vreme trajanja eksperimenta i kriterijumi graničnih vrednosti toplotnog fluksa zavise od izabrane temperature, pri čemu je granica toplotnog fluksa na izabranoj temperaturi dobijena ekstrapolacijom sa temperature 71 °C, izraz (36).

Granica toplotnog fluksa na 71 °C određena je eksperimentalno u mikrokalorimetru, simuliranjem najnepovoljnijih uslova skladištenja (temperatura i prečnik punjenja) različitih tipova baruta i čvrstih RG [80].

7. RAZVOJ SAVREMENIH BARUTA NA BAZI NETOKSIČNIH ADITIVNIH JEDINJENJA

Dugogodišnja istraživanja hemijske stabilnosti baruta i RG, pored opšteg značaja u procesu praćenje kvaliteta proizvedene i usladištene municije, doprinose u velikoj meri i stvaranju uslova za bezbedno skladištenje, umanjujući, odnosno, otklanjajući mogućnost spontanog samozapaljenja.

Rezultati istraživanja su zahtevali sveobuhvatnu analizu problema uočene ograničene hemijske stabilnosti i bezbednosti tokom izrade baruta, zbog čega se u poslednje vreme pristupilo razvoju savremenih baruta sa novim komponentama, poboljšanih karakteristika i što je imperativ u današnjim uslovima, ekološki sasvim prihvatljivih.

7.1. JEDNOBAZNI BARUTI BEZ DINITROTOLUOLA

Većina jednobaznih baruta tradicionalno sadrži značajnu količinu dinitrotoluola, koji deluje kao plastifikator za nitrocelulozu i koji barutnoj smeši pruža željena mehanička svojstva, čime je omogućeno pojednostavljeno obrađivanje smeše u zrna ili druge oblike koji se koriste [117].

Takvi jednobazni baruti standardno sadrže oko 1-10% DNT, koji je sam po sebi energetski plastifikator. Pored toga, DNT smanjuje higroskopska svojstva nitroceluloze, čineći smešu otpornijom na vodu, a isto tako može se koristiti za prilagođavanje brzine sagorevanja, s obzirom da smanjuje brzinu gorenja čiste nitroceluloze.

Mnoga svojstva, koja ga čine uspešnim plastifikatorom i materijalom za podešavanje energije za jednobazne barute, uslovala su dugoročnu i uspešnu upotrebu DNT [117].

Standardno se koristi sa jednom količinom drugog plastifikatora, generalno dibutilftalatom (DBF), koji, u kombinaciji sa DNT, takođe pokazuje vrlo dobra svojstva.

Međutim, dok je uspešan sa stanovništva obrade i korišćenja baruta, DNT poseduje značajne nepovoljnosti vezane za životno okruženje. U svetskim razmerima, to je poprimilo rastuću zabrinutost. Naime, DNT sa finim česticama, kao prašina koja se stvara kod mlevenja baruta, smatra se prilično toksičnim. Zaostali DNT tradicionalno se spaljivao da bi se materijal uništio, ali time se stvaraju nepoželjni azotni oksidi (NO_x).

Pored toga, DNT je rastvorljiv do oko 150 ppm u vodi, tako da ovo predstavlja potencijalni problem otpadnih voda. Materijal ne samo da je klasifikovan kao potencijalno kancerogen, već je takođe klasifikovan kao opasan otpad, od strane svetske agencije za zaštitu životne sredine - EPA (Environmental Protection Agency).

Opasnosti vezane za korišćenje DNT zahtevale su velike troškove, nošenje lične zaštitne opreme od strane onih koji dolaze u kontakt sa materijalom i preduzimanje skupih mera predostrožnosti u pogledu zagađivača i tretiranja kontaminiranih materijala (primer su otpadne vode koje sadrže DNT).

U cilju smanjenja opasnosti po životno okruženje, sve je više prisutna težnja da se eliminiše ugradnja dinitrotoluola (DNT) u savremene barute, odnosno, da se obezbedi hemikalija koja nije toksična i koja će da zameni DNT plastifikator. Naravno, bez ugrožavanja performansi baruta i sa mogućnošću uključivanja u proces, sa postojećom proizvodnom opremom za jednobazne barute.

Ustanovljeno je da određena adipatska (*adipate*) i citratna jedinjenja mogu da se koriste u relativno malim količinama i tako da izvrše dovoljno plastificiranje nitroceluloze (NC) sa visokim sadržajem azota (oko 13.20 %) kod malodimnih baruta. Potrebne relativne količine ovih jedinjenja su znatno manje (oko 2-5%) od potrebnih količina DNT (7-10%) za isti nivo plastifikacije [117].

Neka od ovih jedinjenja su:

- disizobutiladipat (DIBA),
- acetiltriethylcitrat (ATEC),
- acetil-n-butylcitrat,
- triethylcitrat i
- tributylcitrat.

Jedinjenja citrata, zajedno sa najmanje jednim adipatom, uspešno zadovoljavaju potrebne kriterijume za zamenom DNT kod jednobaznih baruta.

Važna osobina ovih plastifikatora jeste da se mogu biti dodati barutu u standardnom prethodno pomešanom obliku sa tehnološkim rastvaračima, koji se koriste u procesu proizvodnje malodimnih baruta. Plastifikatori nisu toksični i prihvatljivi su za okruženje na osnovu tekućih vladinih propisa [117].

7.2. ALTERNATIVNA JEDINJENJA ZA FLEGMATIZACIJU I PLASTIFIKACIJU BARUTA

Opšte je poznata činjenica da se nitroceluloza ne bi mogla koristiti za proizvodnju bilo koje vrste baruta i eksploziva da nema sposobnost želatinizacije. Neželatinizirana i suva NC je opasan eksploziv, osetljiv na udar i trenje. Želatinizacijom se dobija plastična masa, koja sagoreva relativno sporo, kontrolisano i po paralelnim slojevima.

Da bi se izvršila želatinizacija nitroceluloze, iz nje se mora odstraniti voda, koja zbog male veličine molekula ne razara kristalnu strukturu NC. Voda se, kao polarni molekul, energično vezuje za „kisela“ mesta NC, uspostavlja vodoničnu vezu i sprečava njenu želatinizaciju.

Takođe, da bi došlo do želatinizacije NC (u čijoj vlaknastoj strukturi postoje kristalna i amorfna područja) nekom materijom (želatinizatori ili plastifikatori), potrebno je da molekuli te materije imaju sposobnost da penetriraju do aktivnih mesta u NC, sa kojima bi mogli reagovati, te da stupe u površinsku interakciju sa molekulima NC, ali tako da ne unište sasvim njenu strukturu.

Znači, želatinizaciji i plastifikaciji NC prethodi faza penetracije želatinizatora i plastifikatora, čime dolazi do bubrenja NC vlakana. Ako bi reakcija između NC i upotrebljenog plastifikatora ili želatinizatora, vodila do razaranja NC vlakna, ne bi se stvarao gel, već rastvor nitroceluloze.

Želatinizatori NC su veoma polarni (neki imaju aktivan kiseonik ketonskog tipa, drugi su nitroestri), pa je postavljena hipoteza da prilikom želatinizacije, nitroceluloza i želatinizator obrazuju disocirajuća jedinjenja. Ova hipoteza je potvrđena „kiselim“ karakterom NC, nasuprot baznom karakteru aktivnog kiseonika u želatinizatorima i plastifikatorima. Kiseli karakter NC potiče od atoma vodonika vezanog za atom ugljenika, koji nosi $-NO_2$ grupu, a $-NO_2$ grupa se ponaša kao akceptor elektrona [101].

Sa druge strane, slobodne hidrosilne grupe u NC, kao i kiseonikovi atomi acetalnih veza predstavljaju „bazna“ mesta, odnosno mesta donora elektrona.

Nitrocelulozno vlakno sačinjava veliki broj makromolekula međusobno isprepletenih i koje su u interakciji, uvek kada se donorsko mesto jednog nađe u prisustvu akceptorskog mesta susednog lanca.

Imajući to u vidu, želatinizatori moraju posedovati takvu osobinu da mogu reagovati sa aktivnim mestima nitroceluloze, bilo „kiselim“ bilo „baznim“. Osim toga, njihova penetracija u vlakno je otežana sternim smetnjama i postojećim intermolekularnim vezama, zbog čega se difuzija želatinizatora odvija relativno polako.

Prema jačini privlačnih sila između molekula NC i želatinizatora, odnosno u zavisnosti od vrste uspostavljene veze želatinizatora i NC, postoje:

- Materije koje potpuno rastvaraju NC - isparljiva želatinizirajuća sredstva, koja su donori elektrona : ketoni (aceton, metiletilketon, metilizobutylketon, itd), estri (etilacetat, butilacetat, izopropilacetat), etri ...
- Materije koje delimično rastvaraju NC - fiksna želatinizirajuća sredstva, koja su akceptori elektrona: azotni estri (NG, dietilenglikoldinitrat-DEGN, trietilenglikoldinitrat-TEGN), ftalni estri (DEF, DBF, dioktilftalat), supstituisane uree, supstituisani uretani (etilfeniluretan, difeniluretan), estri sa dugim lancima, dinitrotoluen (DNT). Ove materije ne rastvaraju kristalnu strukturu NC, manje su isparljive i ostaju u barutnoj masi nakon želatinizacije, dajući joj mekoću i elastičnost.

Tokom proizvodnje, malodimni baruti se podvrgavaju postupku flegmatizacije, kojim se postiže neophodno usporavanje brzine sagorevanja baruta. Uobičajeno je da flegmatizator predstavlja sporogoreći ili nezapaljivi plastifikator nitroceluloze. Flegmatizator se locira na spoljašnjem delu barutnog zrna, kako bi se smanjila inicijalna brzina stvaranja gasova i time postepeno savladala inercija projektila [117].

Čitav niz faktora utice na ovo lociranje, a jedan od važnijih je zaostali rastvarač, koji je preostao u barutnom zrnu, nakon vakuum destilacije.

Uspešni flegmatizatori imaju osobinu selektivnog lociranja u barutnom zrnu, što se može objasniti teorijom da ovi flegmatizatori imaju vodoničnu vezu sa nitrocelulozom. Prema tome, vodonične veze flegmatizatora sa nenitričnim delovima molekularnog lanca nitroceluloze, zavisi od stepena nitracije molekula. Budući da i etil acetat ima vodoničnu vezu sa nitrocelulozom, ovim se delimično objašnjavaju teškoće na koje se nailazi pri izvlačenju konačnih količina rastvarača. To takođe znači da, kada se dodaje flegmatizator, on mora da se „bori“ sa rastvaračem za mesta veze na nitrocelulozi. Kada ne bi bilo nimalo prisutnog rastvarača u zrnu, molekul flegmatizatora bi brzo našao raspoloživa mesta veze i vezao bi se u maloj zapremini barutnog zrna. Ali ako etil acetat

već zauzima ovo mesto, onda flegmatizator mora da prodire dalje sve dok ne nađe dovoljno mesta da se veže.

Dok teorija veze vodonika služi kao efektno objašnjenje za delovanje flegmatizatorskih materijala kao što su dibutilftalat, postoje i druga delovanja i mogu se koristiti pri izboru flegmatizatorskih materijala. Davno je uočeno da je mnogo teže vršiti flegmatizaciju jednobaznih baruta nego dvobaznih baruta. Ustvari, što je veći sadržaj nitroglicerina u barutu to je lakše prihvatanje i penetracije flegmatizatora u barutna zrna. Na primer, sa nivoom sadržaja nitroglicerina od 15% i više, penetracija dibutilftalata kao flegmatizatora je tako brza, da izgleda da on pronalazi raspoloživa mesta vodonična veza. Ovaj fenomen se objašnjava delovanjem nitroglicerina kao plastifikatora, čime je došlo do delimične želatinizacije molekula nitroceluloze.

Prema tome, prisustvo rastvarača i plastifikatora vrši modifikaciju konfiguracije molekulskog lanca, čime se stvara više prostora između pojedinačnih molekula u koje mogu da prodru naknadni materijali.

Postoje plastifikatori, koji neće da se kvase i da prodiru u nitrocelulozno zrno, međutim, dodavanje rastvarača im omogućava da uđu u barutno zrno.

Veličina molekula flegmatizatora može biti jedan od faktora prodiranja u barutno zrno. Flegmatizator, veće veličine molekula može jedino da se uklapa u matricu nitroceluloze kada NC nabubri od prisustva drugih plastifikatora i rastvarača. Ova strukturalna prepreka migracije flegmatizatora je takođe uočena kod baruta koji su sušeni i uskladišteni jedno određeno vreme. Pri ponovnom kvašenju oni ne apsorbuju flegmatizator iz vodene faze, kao što su to radili kada je barutno zrno bilo sveže napravljeno. Površinska ljuska je izgubila rastvarač i zato pruža suviše krupnu strukturu za prihvatanje flegmatizatora. Dodavanje manje količine rastvarača, bilo sa ili pre dodavanja flegmatizatora, modifikuje ovo stanje i omogućava penetraciju flegmatizatora manje više na uobičajeni način. Nije uvek potrebno koristiti rastvarač, da bi se ovo postiglo, već je moguće koristiti aktivniji plastifikator, kao što je dinitrotoluol.

Izbor pojedinačnog flegmatizatora delimično zavisi od željene modifikacije nivoa brzine sagorevanja i delimično od procenta nitroglicerina u barutnom zrnu. Kod baruta, koji sadrži oko 10% nitroglicerina najčešće se koristi dibutilftalat, dok se difenil urea (etil centralit) i difenil ftalat (DFF) koriste za barut sa višim nivoima nitroglicerina. Pri sadržaju od 12% nitroglicerina ili manje, flegmatizator DBF ne migrira sa površine barutnog zrna, što je povoljan uslov da se izradi balistički stabilan barut.

Difenilftalat je čvrsti plastifikator nitroceluloze. Omogućuje izuzetno dobru balističku stabilnost baruta. Kada se zahteva više od 12% nitroglicerina, da bi se dobio potreban potencijal, difenilftalat se koristi kao flegmatizator umesto uobičajenog dibutilftalata.

Etilcentralit je dobar plastifikator za nitrocelulozu. Koristi se i kao flegmatizator i kao stabilizator za malodimne barute. On ima veoma poželjne osobine u proizvodnji sferičnih baruta i uspešno se koristi kao zamena za dibutilftalat ili difenilftalat.

Centralit nema štetnog uticaja na stabilnost malodimnog baruta, kada se koristi u potrebnim količinama. U stvari, on deluje kao dodatni stabilizator sa difenilaminom. U manjim količinama koristi se kao stabilizator nitroceluloze, umesto difenilamina. Balistička stabilnost baruta prevučenog sa centralitom je bolja od stabilnosti sa dibutilftalatom i on se može koristiti u barutima koji sadrže i do 30% nitroglicerina [117].

Primenom nove vrste flegmatizacionih materijala, tipa nezasićenih organskih estara dobijaju se baruti koji obezbeđuju širok ujednačen gradijent brzine gorenja (*bez uočljive migracije flegmatizatora u unutrašnjost barutnog zrna* tokom skladištenja ili ubrzanog starenja na povišenim temperaturama), a dobije se i dobra balistička stabilnost baruta.

Najčešće korišćen flegmatizator iz te grupe jedinjenja jeste tri-etilenglikol-dimetakrilat (tri-EGDMA molekulske bruto formule $C_{16}O_7H_{26}$) i to zahvaljujući sledećim osobinama:

- obezbeđuje zahtevanu progresivnost sagorevanja,
- ima plastifikujuće osobine,
- komercijalno je dostupan,
- ima nizak napon para,
- lako može da se nanese na barutna zrna i
- kompatibilan je sa ostalim sastojcima barutnog zrna.

Najveća prednost tri-EGDMA u odnosu na druge flegmatizatore je da zahvaljujući mogućnosti građenja umreženih polimera može da obezbedi balističku stabilnost, kako jednobaznih i niskoplastificiranih, tako i visokoplastificiranih baruta, koji u svom sastavu sadrže više od 20 mas % nitroglicerina.

Međutim, iako u početku obezbeđuje željeni gradijent brzine za progresivno sagorevanje, tri-EGDMA tokom čuvanja baruta, migrira u unutrašnjost barutnog zrna, radi čega se nakon određenog vremena gubi zahtevani gradijent brzine gorenja.

U cilju smanjenja migracije i dobijanja temperaturno-stabilnih (Low Temperature Coefficient - LTC) baruta sa malim temperaturnim koeficijentom, kod ovakvih sastava tri-EGDMA se u površinski sloj zrna, nanosi u vidu *monomera*, a zatim se u cilju sprečavanja migracije u unutrašnjost zrna, polimerizacijom fiksira u njegovom površinskom sloju, pri čemu je zavisno od načina vođenja postupka flegmatizacije

moguće izvršiti *delimično ili potpuno prevođenje monomera u umrežen polimer tri-EGDME*. Zahtevani stepen konverzije monomera u umrežen polimer je veći što je veći sadržaj NGL prisutnog u barutu [117].

U poslednje vreme svetska istraživanja su usmerena na pronalaženje netoksičnih hemijskih plastifikatora, koji su bezopasni po životno okruženje, a čije korišćenje ne ugrožava zahtevane fizičko hemijske i balističke osobine malodimnih baruta. Kako se dugo vremena korišćeni dibutilftalat smatra toksičnim materijom, značajno je da se, kao takav, eliminiše iz sastava malodimnih baruta.

Pored njega i difenilamin, kao najčešće korišćeni stabilizator kod baruta, takođe predstavlja potencijalnu opasnost po životno okruženje. Difenilamin se nalazi na listi Agencija za zaštitu životnog okruženja (*Toxic Releases Inventor - TRI*), jer pokazuje kancerogena svojstva.

Na kraju, izvesno je da je ukazana potreba, da se umesto dinitrotoluena, dibutilftalata i difenilamina pronađu adekvatna netoksična jedinjenja – plastifikatori, koji se mogu dodati u malodimne barute, koristeći iste rastvarače za izradu u postojećim procesima malodimnih baruta, doveli do korišćenja novih jedinjenja, koja, u relativno malim količinama, mogu da izvrše dovoljno plastificiranje nitroceluloze (NC) sa visokim sadržajem azota (oko 13.20 %) kod malodimnih baruta. O tim jedinjenjima je bilo reči u delu koji je opisao jednobazne barute bez DNT [117].

7.3. BARUTI NISKE OSETLJIVOSTI

Istorija pokazuje da su se vojni scenariji o pretnji drastično promenili u poslednjih desetak godina. Klasični zahtevi za odbranu domovine su izgubili svoj fokus i zamenjeni su novim, npr. misijom „van oblasti“, za održavanje mira. Sasvim slučajno, većina tih novih pretnji se dešavala u vrelim klimatskim zonama, npr. u Avganistanu, Iraku ili Somaliji.

Upotreba oružja i municije u tim vrelim klimatskim zonama izazvali su brojne i neočekivane probleme za bezbedno korišćenje i skladištenje municije, koji vode ka bezbednosnim rizicima za osoblje i opremu a takođe i ka delimičnom gubitku funkcionalnosti oružja. Ova degradacija može da se poveže sa gorivom-barutom u mnogim slučajevima, gde nedostaje hemijska i balistička stabilnost (otpornost) prema snažnim termalnim izazovima, koji se susreću u tim ekstremnim uslovima.

Naširoko korišćene porodice visokoperformativnog baruta, konkretno, sferični barut i ekstrudirano impregnirani (EI) barut, sadrže određenu količinu nitroglicerina, pa su zbog toga oba tipa baruta iskusila neku vrstu problema sa hemijskom stabilnošću, koji je ograničio bezbednu upotrebu i način skladištenja municije, koja je laborisana njima.

Sferični barut je veoma prilagodljiv i igra značajnu ulogu kao pogonski izvor u mnoštvu malokalibarskih primena, uključujući značajne vojne kalibre 5.56 mm i 7.62 mm. Zrno je sferičnog oblika i sastoji se od nitroceluloze i nitroglicerina, kao glavnih komponenti. Obloženo je slojem flegmatizatora, obično dibutil ftalatom, kao modifikatorom brzine sagorevanja. U zavisnosti od veličine prečnika zrna i koncentracija nitroglicerina i flegmatizatora, sferični baruti mogu biti podešeni tako da se mogu koristiti u širokom kalibarskom opsegu od 5.56 mm sve do 30 mm, za vatreno oružje, ali takođe i za minobacače do 120 mm.

EI baruti su se razvili poslednjih 20-ak godina. Predstavljaju, malodimne, homogene barute koji u sastavu osim nitroceluloze imaju i nitroglicerina (od 8% do 28%). Površinski su flegmatizovani odgovarajućim flegmatizatorom.

Ova goriva se po pravilu sastoje od cilindričnog zrna sa 1 ili 7 kanala, koje se sastoji od nitroceluloze, koja se obloži nitroglicerinom i flegmatizatorom. U zavisnosti od veličine zrna, broja kanala i nivoa koncentracije nitroglicerina i flegmatizatora, EI baruti se u principu mogu koristiti u istom kalibarskom opsegu za vatreno oružje i minobacače kao i sferični baruti [118].

Ograničena otpornost baruta na izrazito jak uticaj toplote može se povezati sa prisustvom nitroglicerina u nitroceluloznoj matrici barutnog zrna. Usled nestabilnih odlika, koje se vezuju za upotrebu nitroglicerina u barutima koji sadrže nitrocelulozu, konkretno ograničene hemijske stabilnosti ali i bezbednosnih briga tokom izrade baruta, inicirana je potraga za novim visokoperformativnim tipom goriva, koje ne sadrži nitroglicerina.

Ovi napori su kulminirali novom vlasničkom „ekstrudovanom kompozitnom porodicom baruta niske osetljivosti“ - Extruded Composite Low Sensitivity – ECL.

U generičkoj formulaciji zrna, nitroglicerina je zamenjen kristalnim energentom, obično heksogenom (ciklometilen trinitramin) ili oktogenom (ciklotetrametilen tetranitramin) a u sastavu baruta nalazi se i inertni plastifikator [118].

Takva „green“ kombinacija ne sadrži toksične elemente, što je vrlo bitno sa aspekta uticaja na životnu sredinu; povećan je nivo kompatibilnosti sa ambalažom (čaurom), jer nema neželjene migracije nitroglicerina; postignut je zavidan stepen povećanja balističke i hemijske stabilnosti; upotreba municije u ekstremnim klimatskim uslovima više nije problematična. Posebno je učinjen napredak u povećanju početne brzine i dometa

municije, smanjena je težina barutnog punjenja, a isto tako i maksimalni pritisak barutnih gasova. Takođe, smanjena je erozija cevi oruđa i do 50%, što bitno utiče na produženje njenog životnog veka [59].

Međutim, ovaj zadatak nije mogao da bude rešen prostim varijacijama geometrije i sastava zrna. Kako bi se poboljšala konverzija energije, preferirala se veća progresivnost koja se vezuje za sedam kanala. Međutim, relativno velike dimenzije sedmokanalnog zrna imaju negativan uticaj na maksimalno dostupnu masu punjenja i na brzinu gađanja automatskog oružja. Sa druge strane, jednokanalna zrna su imala relativno slabu konverziju energije i posledično smanjila balističke performanse proizvoda. Takođe, otkriveno je da jednokanalna zrna imaju poteškoća da dostignu maksimalni pritisak na izlazu iz cevi, koji je neophodan za pravilno funkcionisanje atomatskog oružja, posebno pri pucanju na niskim temperaturama.

Kao posledica toga, zaključeno je da obično korišćene geometrije zrna (1 i 7 kanala) nisu odgovarajuće za adaptiranje tehnologije ECL baruta bez nitroglicerina i da zamena sferičnog baruta sa nitroglicerinom, sa EI barutom nije moguća.

Međutim, u praksi je broj kanala u barutnom zrnu, koje se koristi, ograničen na 1 (jedan centralni kanal), 7 (1 centralni kanal, 6 kanala raspoređenih u spoljašnjem krugu oko njega) ili 19 (1 kanal u centru, 6 kanala u srednjem krugu i 12 kanala u spoljašnjem krugu).

Razlog za ovu situaciju je verovanje da jedino uobičajeni trouglasti oblik ponavljanog geometrijskog šablona pruža mogućnost visoke konverzije tokom procesa sagorevanja, eliminišući stvaranje ocepaka (neizgorelih delova baruta). Geometrija zrna koja se vezuje za ostale brojeve kanala se smatrala neodgovarajućom u prošlosti.

U ranijem periodu su se proučavale i metode za promenu nasipne gustine baruta, putem modifikovanja oblika zrna. U SAD patentu 3.754.060 (21. avgust 1973.) T, X, Y, ili V-oblik su predloženi kao oni, koji povećavaju obim baruta, odnosno smanjuju gustinu baruta. Metodologija za povećanje gustine smanjenjem obima nije obezbeđena. U SAD patentu 4.386.569 opisana je metoda za povećanje balističkih performansi baruta optimizovanjem rastojanja između kanala [117]. Međutim, ovo se primenjuje samo na veoma velikim zrnima od po 37 kanala, što je za ciljnu oblast malog kalibra ipak neprimenjivo.

Iz svega navedenog proistekla je potreba, da se nađe tehničko rešenje za proizvodnju baruta za male kalibre bez nitroglicerina, koji bi imao slične ili bolje performanse od baruta koji su trenutno u upotrebi i koji sadrže nitroglicerin. Ovo uključuje visoku konverziju energije i visoki balistički proizvod u malokalibarskoj primeni, konkretno za

kalibre 5.56 mm i 7.62 mm. Takođe, prepoznata je potreba za dimenzijama zrna, koje su dovoljno male, radi mogućnosti dobrog punjenja odgovarajućih malih metaka (sitna municija) i velike frekvence ciklusa mašina za laboraciju. Isto tako, postojala je potreba da se nađe način za postizanje visokog gasnog pritiska u cevi naoružanja, pri potpunom temperaturnom opsegu, od izrazito niskih do izrazito visokih temperatura, čime bi se osiguralo funkcionisanje automatskog oružja u ekstremno hladnim i toplim klimatskim uslovima.

Konačno, kako je maksimalna masa punjenja baruta u malim mecima od 5.56 mm i 7.62 mm ograničena, postojala je potreba da se nađu načini za povećanje gustine cilindričnih zrna na takav način da se mogu koristiti mase punjenja slične onim kao kod sferičnih baruta.

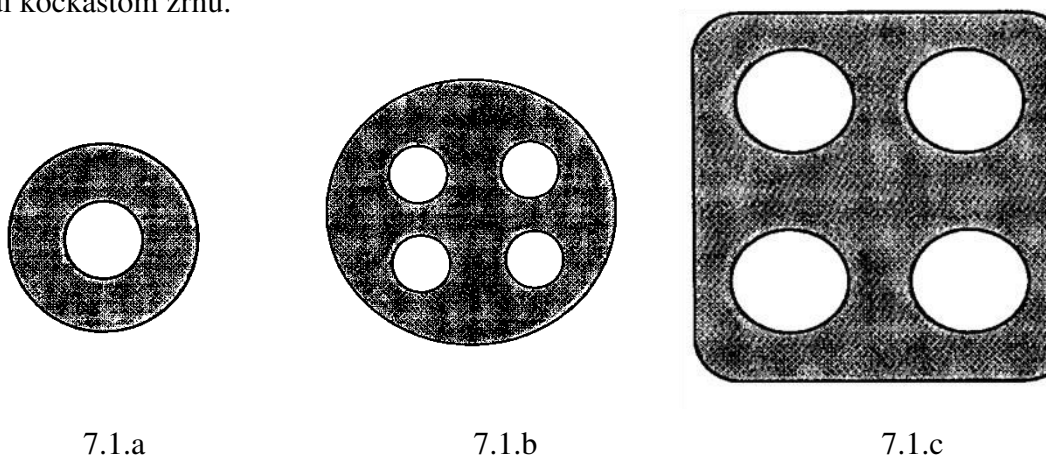
Patent iz 2011. godine [118], švajcarskog preduzeća „Nitrochemie Wimmis AG” obezbedio je novi tip barutnog zrna bez nitroglicerina, koji se može koristiti u municiji malog kalibra i koji ima željene karakteristike u pogledu balistike, maksimalnog gasnog pritiska i visoke nasipne gustine.

Ove osobine su sličnih ili boljih performansi u poređenju sa barutom sa nitroglicerinom, koji je trenutno u upotrebi.

U skladu sa patentom, broj kanala barutnog zrna mora biti veći od 1 i manji od 7. Utvrđeno je da zrna koja imaju više kanala imaju bolje balističke performanse u poređenju sa konvencionalnim jednokanalanim barutima.

Osim toga, novi barut, na svim temperaturama, postiže visok gasni pritisak, neophodan za automatski način rada (princip pozajmice barutnih gasova).

Još jedan aspekt patenta je otkriće da geometrija novog zrna omogućava veće mase punjenja i poboljšanje punjenja. Kod četverokanalnog zrna moguća su dva geometrijska oblika: profil zrna može biti ili okrugao, koji vodi cilindričnom zrnu, ili pravougaoni, koji vodi kockastom zrnu.



Slika 7.1. Poprečni preseći barutnih zrna

- Na slici 7.1.a prikazan je poprečni presek konvencionalnog jednokanalnog, cilindričnog zrna;
- Na slici 7.1.b prikazan je poprečni presek četvorokanalnog cilindričnog zrna;
- Na slici 7.1.c prikazan je poprečni presek četvorokanalnog kockastog zrna;

Utvrđeno je da kockasta zrna pravougaonog profila imaju veću gustinu u poređenju sa konvencionalnim cilindričnim zrnom okruglog profila. To dovodi do povećanja maksimalne moguće mase punjenja. Ali takođe četvorokanalna zrna kružnog profila imaju veću gustinu u poređenju sa konvencionalnim jednokanalnim zrnom kružnog profila. To ukazuje da je povećanje gustine opšta odlika novog višekanalnog zrna. Još jedna osobina je poboljšano punjenje usled nove geometrije zrna, jer su zrna nešto veća u odnosu na konvencionalne sferične i jednokanalne barute.

Kada se koristi npr. 5 kanala, profil zrna može biti okrugao ili petougao. Tri kanala se vezuju za trouglasti profil zrna; šest kanala bi onda imali šestougao profil. Naravno, profil zrna može, nezavisno od broja kanala, uvek biti okrugao u skladu sa slikom 7.1.b.

Jedinstvena osobina geometrije višekanalnog zrna je ta da postoje dve mreže različitih veličina, naime unutrašnji web (debljina svoda barutnog zrna), koja se definiše kao prosečna razdaljina između kanala u centru zrna, i spoljni web koja predstavlja prosečno odstojanje između kanala i površine zrna. Ova jedinstvena osobina bi mogla da poveća termalnu konverziju i postane uzrok primećenih visokih balističkih performansi baruta nove geometrije zrna.

Ključni element patenta je iznenađujuće otkriće da 4 kanala u zrnju znatno pojačavaju unutrašnje balističke performanse visokoperformativnog baruta bez nitroglicerina, što se konkretno odnosi na veću brzinu na ustima cevi i manji maksimalni pritisak na pozajmici cevi za datu masu punjenja. Ovo znači da visoki nivo balističkih performansi generičkih ECL sastava bez nitroglicerina, koji je dokazan u brojnim primenama srednjeg kalibra, može po prvi put da se usvoji u primeni na malim kalibrima i tako takmiči sa konvencionalnim barutom, koji je trenutno u upotrebi, a sadrži nitroglicerina.

Još jedno iznenađujuće otkriće vezano za ovaj izum je činjenica da je nivo pritiska na pozajmici cevi otprilike je u proseku za 100 bara viši pri svim temperaturama u poređenju sa konvencionalnim jednokanalnim zrnjem za upotrebu na malim kalibrima [118].

Zbog vrlo povoljnih i ohrabrujućih početnih rezultata ispitivanja ove vrste baruta, vrlo je izvesno da tek predstoji kompleksna istraživanja, od čijeg ishoda će i zavisiti implementacija ECL baruta u laboraciji ubojnih sredstava.

8. RAZVOJ KONVENCIONALNIH EKSPLOZIVA

Razvoj konvencionalnih brizantnih eksploziva počeo je krajem 19. a primena u vojne svrhe početkom 20. veka. Za primenu u vojne svrhe postoje definisani zahtevi, koji se odnose na sigurnost pri rukovanju, hemijsku postojanost, veliku brzinu i pritisak detonacije, povoljnu termičku stabilnost, visoku tačka topljenja i minimalnu higroskopnost.

Pored najpoznatijeg među njima, trotila, koji je izuzetno stabilan i pogodan za rukovanje, heksogen (RDX - **R**oyal **D**emolition **E**xplosive) i oktogen (HMX - **H**igh **M**elting **E**xplosive) zauzimaju vrlo važna mesta u porodici brizantnih eksploziva. Međutim, tehnološki razvoj i brojna istraživanja vremenom su dali i mnoge druge eksplozivne materije, takođe primenjive u vojsci, ali i šire – u rudarstvu, za specijalne namene i za svemirska istraživanja. Uporedo sa osvajanjem kristalnih, brizantnih eksploziva, razvijane su i eksplozivne smeše koje su, postupcima livenja, šnekovanja ili presovanja, laborisane u različite vrste municije:

1. Liveni eksplozivi sa različitim odnosom komponenata:

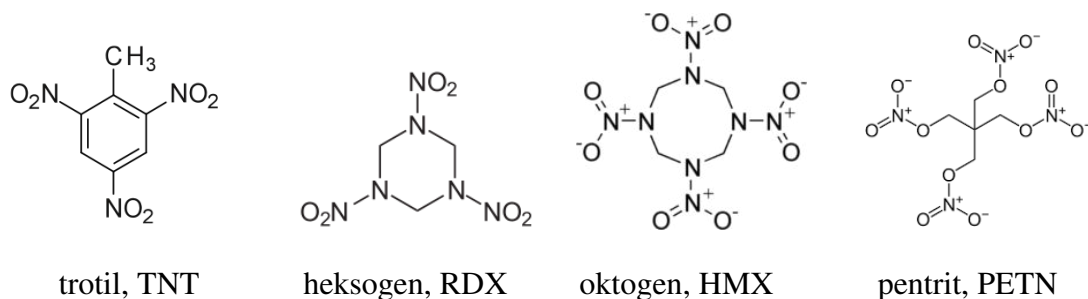
- dvokomponentne smese na bazi trotila i brizantnijih eksploziva, heksogena, oktogena ili pentrita (Pentaeritrol tetranitrat-PETN) - RDX/TNT, *heksoliti* i HMX/TNT, *oktoliti*; eksplozivi visokih parametara detonacije, zauzimaju primarno mesto u laboraciji raketne i razorne municije, i pentrit/trotil (PETN/TNT), *pentoliti* koji se koriste za izradu bustera, odnosno detonatorskih pojačnika, kao i eksperimentalna etalon punjenja u laboratorijskim istraživačkim programima.
- trokomponentne smeše na bazi RDX, TNT i aluminijuma ("**T**orpedo **E**xplosive"- Torpex, **H**igh **B**last **E**xplosive - HBX-1, HBX-2, H-6), optimizovane za laboraciju mornaričkih mina i torpeda.

2. Granulisani/flegmatizovani eksplozivi:

- *flegmatizovani heksogen (FH)*, *flegmatizovani oktogen (FO)* i *flegmatizovani pentrit (FP)* sa različitim sadržajem (2,5-9 %) i vrstom inertnih flegmatizatora (voskovi, polimeri..), najbrizantniji eksplozivi, koji se primenjuju kao kumulativna i buster punjenja,

- dvokomponentne smese RDX, HMX ili PETN i trotila, kao aktivnog flegmatizatora (RDX/TNT, *heksotoli*; HMX/TNT, *oktoli*; PETN/TNT, *pentoli*), osnovne sirovine koje se koriste u proizvodnji livenih eksploziva,
- trokomponentne smese na bazi heksogena ili oktogena, TNT i aluminijuma (*heksali*, *oktali*).

Strukturne formule kristalnih brizantnih eksploziva prikazane su na slici 8.1. a njihove osnovne karakteristike u tabeli 8.1.



Slika 8.1. Strukturne formule kristalnih brizantnih eksploziva

Tabela 8.1. Karakteristike kristalnih brizantnih eksploziva

Karakteristika	Eksploziv			
	TNT	RDX	HMX	PETN
Bilans kiseonika (%)	-73,9	-21,6	-13,51	-10,1
Specifična gasna zapremina (l/kg)	730,0	900	927	823
Toplota eksplozije (kJ/kg)	4564	5757	5679	6404
Gustina (g/cm ³)	1,654	1,82	1,91	1,77
Temperatura topljenja (°C)	80,8	204	275	141,3
Temperatura samozapaljenja (°C)	300	229	240	209
Brzina detonacije (m/s)	6900	8350	9120	8300
Osetljivost na udar (Nm)	15	7,5	7,4	3,0
Osetljivost na trenje (N)	353	120	120	60

8.1. KARAKTERISTIKE BRIZANTNIH NITROEKSPLOZIVA – ENERGIJA VEZE

Na fizičko-hemijske i na eksplozivne karakteristike eksploziva utiče njihova hemijska struktura molekula. Tako je ponašanje brizantnih nitroeksploziva, od trenutka inicijacije do trenutka detonacije, posledica elektronske strukture molekula u osnovnom, nepobuđenom stanju i načina raspodele apsorbirane energije u molekulu.

Nitrojedinjenja, koja obuhvataju eksplozive tipa nitroaromata, nitramina i nitroestara spadaju u sekundarne eksplozive, koji se koriste kao punjenja raznih projektila, mase i preko 500 kg. U osnovnom stanju molekul eksploziva karakterišu dve veličine, koje su u vezi sa osetljivošću: energija veze R-NO₂ i disimetrija naboja, koji molekul nosi.

Glavni fenomen, kada molekul prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje, jeste raspodela apsorbirane energije po molekulu. Ova energija može biti prenet na jednu vezu R-NO₂ ili raspoređena na kvaziuniformni način na sve veze u molekulu. Osetljivost u prvom slučaju je mnogo veća nego u drugom [119].

Kod nitroaromata je karakteristična jaka elektronska delokalizacija, tako da njihovi molekuli mogu da raspodele apsorbiranu energiju po celom prstenu. U ovom slučaju, veze C-NO₂ se mogu raskinuti jedino pobuđivanjem kompletnog prstena. Ovi su eksplozivi, zbog toga, najmanje osetljivi na mehaničke uticaje (primer trotil –TNT).

Nasuprot tome, nitramini prihvataju najveći deo energije pobuđivanja na jednu N-NO₂ vezu. Molekul reaguje mnogo brže i njegova osetljivost je veća (primer su heksogen i oktogen).

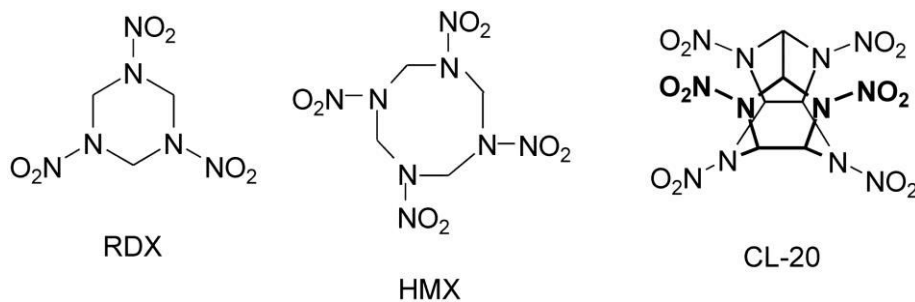
Nitroestri su ipak najosetljiviji među sekundarnim eksplozivima. Molekul nitroestra je sposoban da celokupnu apsorbiranu energiju prenese na veze O-NO₂, što ovu vezu čini veoma osetljivom. Primer ovih eksploziva su nitroglicerol, tečni nitroestar i kristalni pentrit.

8.2. PRIMENA NITRAMINA U PROIZVODNJI EKSPLOZIVA

Nitramini predstavljaju vrlo snažne brizantne eksplozive, koji se koriste u konvencionalnom naoružanju svih svetskih armija. Primenuju se ili u smeši sa trotilom ili se flegmatizuju. Ako se flegmatizuju (postupak kojim se smanjuje osetljivost na mehaničke uticaje), mogu biti u granulisanom obliku (praškasti) ili u vidu plastičnog ili elastičnog materijala, zavisno od prerade i namene [119].

U ovu grupu eksploziva, za koju je karakteristična nitraminska veza C-N-NO₂, pored već pomenutih heksogena i oktogena, ubrajaju se i EDNA (etilendinitramin), NGV (nitrogvanidin) i EC (tetrltrinitrofenilmetilnitramin). U poslednje vreme, cikličnim nitraminima se pridružuje i novi, policiklični nitramin - heksanitroheksazaizovurcitan (HNIW) ili CL-20 [120].

Heksogen i oktogen se sastoje od više metilnitraminskih grupa CH₂NNO₂, heksogen ima tri, oktogen četiri, dok eksploziv C-20 ima čak šest ovih grupa [(CH₂NNO₂)₆].



Slika 8.2. Nitraminski eksplozivi – heksogen, oktogen i CL-20

U razvijenim zapadnim zemljama je proteklih decenija sintetisano i ispitano više tipova novih energetskih jedinjenja, s težnjom da se dobije eksploziv boljih detonacionih karakteristika od RDX i HMX, koji su dugo vremena suvereni [121] po hemijskim, termodinamičkim i detonacionim karakteristikama. Savremeni trend u proizvodnji eksploziva podrazumeva stalno smanjenje eksplozivnog punjenja, što se postiže sintezom novih materijala povećane gustine i brzine detonacije, uz zadovoljavajući nivo osetljivosti na mehaničke uticaje. To su nova jedinjenja u kojima je povećan broj eksplozofornih (N-NO₂) grupa, karakterističnih za nitramine [122].

Spajanjem više radikala sa eksplozofornim energetskim molekulskim grupama ili sintezom nižih energetskih jedinjenja dobijaju se viši homolozi boljih energetskih karakteristika. Povećanjem broja metilnitraminskih grupa (CH₂NNO₂) u molekulu energetskog jedinjenja dobija se novo jedinjenje boljih detonacionih performansi od oktogena. Po tom principu, sintetisan je novi visokobrizantni eksploziv HNIW (CL-20) koji u svom molekulu sadrži šest metilnitraminskih grupa povezanih u policiklično nitraminsko jedinjenje. Oznaku CL-20 dobio je po laboratoriji (Naval Surface Weapons Center China Lake u Kaliforniji, SAD) u kojoj ga je prvi sintetisao Arnold Nielsen 1987. godine [121]. Ovaj eksploziv je 20% snažniji od oktogena, te otuda oznaka „20“ u nazivu. Zbog visoke energije primenjuje se i kao energetski aditiv u barutima i kompozitnim raketnim gorivima, ali i u eksplozivima. Heksanitroheksazaizovurcitan, CL-20, danas važi za visokoenergetski eksploziv velike brzine detonacije i izuzetnih

ballističkih karakteristika. Koristi se kao osnovno punjenje u kumulativnoj municiji, ali pre toga mora da se desenzibilizuje (flegmatizuje) različitim termoplastičnim polimerima. CL-20 je ciklični nitramin sa najvećom kristalnom gustinom (iznad $2,0 \text{ g/cm}^3$) i najsnažniji je nenuklearni eksploziv. Ima najveću gustinu i brzinu detonacije među poznatim eksplozivima.

8.2.1. Osetljivost nitramina na mehaničke uticaje

U nizu nitramina heksogen-oktogen-CL-20, raste i osetljivost na mehaničke uticaje, srazmerno broju imajućih metilnitraminskih grupa. Heksogen i oktogen imaju približno jednake vrednosti osetljivosti na udar (7,5 Nm, odnosno 7,4 Nm) dok ta vrednost kod CL-20 iznosi 3,4 Nm [119]. Osetljivost CL-20 je posledica prostorne strukture njegove molekule. Osnovna struktura molekula CL-20 se sastoji od krute izovurcitan rešetke sa nitro grupama, vezanim za azotove atome. Prilikom ispitivanja osetljivosti na mehanička dejstva, dolazi do lomljenja kristalne rešetke u molekulu, koji je sastavljen od šest prostorno povezanih metilnitraminskih grupa. Tom prilikom se oslobađa mnogo veća energija po molekulu, nego kod heksogena i oktogena, koji imaju tri, odnosno četiri metilnitraminske grupe. U tabeli su prikazane vrednosti osetljivosti na mehaničke uticaje heksogena, oktogena i CL-20.

Tabela 8.2. Osetljivost nitramina na mehanička dejstva

Karakteristika	Eksploziv		
	RDX	HMX	CL-20
Osetljivost na udar (Nm)	7,5	7,4	3,4
Osetljivost na trenje (N)	120	120	63

Iz tabele 8.2. je vidljivo da je osetljivost CL-20 na udar i trenje skoro dva puta veće nego kod heksogena i oktogena.

8.2.2. Sinteza nitraminskih eksploziva

Oktogen i heksogen se dobijaju po sličnom postupku, od sledećih polaznih komponenti: urotropina, azotne kiseline, anhidrida sirćetne kiseline i amonijum nitrata, pri čemu

promena odnosa među ovim komponentama, temperature i redosleda mešanja komponenti, može pomeriti proces na stranu dobijanja heksogena ili oktogena. U strožijim uslovima (povišena temperatura i veća količina anhidrida sirćetne kiseline) nastaje heksogen, a favorizovanjem blažih uslova nastaje oktogen [119].

Iako način sinteze ili početni uslovi za dobijanje CL-20 nisu prikazani u dostupnoj literaturi, na osnovu dosadašnjih saznanja o sintezi nižih homologa cikličnih nitramina – heksogena i oktogena, može se pretpostaviti da su početni uslovi sinteze slični kao i kod njih, jer je novi eksploziv CL-20, dobijen kondenzacijom molekula heksogena. Isto kao kod oktogena, nakon sinteze CL-20 je neophodno izvršiti prekrizalizaciju u acetonu, kako bi se odstranile nestabilne kristalne modifikacije, koje nisu stabilne na sobnoj temperaturi. Izvesno je da je sinteza eksploziva CL-20 složen proces, koji se sastoji od nekoliko reakcionih stepena, u kojem se koriste skupi reagensi. Pretpostavka je da će sa unapređenjem hemijskog procesa i cena ovog energetski izuzetno snažnog eksploziva dostići prihvatljiv nivo.

8.2.3. Flegmatizacija nitraminskih eksploziva

Flegmatizovani nitramini – oktogen, heksogen i CL-20 se primenjuju uglavnom kao presovana punjenja, u kumulativnoj municiji različitih kalibara. Ova punjenja moraju zadovoljiti vrlo stroge zahteve po pitanju geometrije gustine punjenja, u cilju maksimalnog iskorišćenja energije primenjenog eksploziva.

Imajući u vidu izraženu osetljivost na mehaničke uticaje, a posebno kod CL-20, ovi nitramini se moraju flegmatizovati. Heksogen i oktogen se flegmatizuju sintetskim voskovima i voskovima na bazi mrkog uglja (montan voskovi) [119], ali mogu da se flegmatizuju i određenim polimerima, što zavisi od primene. Eksploziv CL-20 se flegmatizuje polimerima EVA (etilvinilacetat) i estanom (polimer na bazi poliuretana). Flegmatizacija CL-20 se može vršiti i dodavanjem tečnih eksploziva FEFO bis (2,2,2 –fluorodinitroetil) i FM-1, smeše nitroformala [121].

Proizvod flegmatizacije je granulirani eksploziv, smanjene osetljivosti na mehaničke uticaje, definisane prosečne granulacije i zapreminske mase, te pogodan za presovanje. Brzina detonacije nekog eksploziva zavisi od gustine njegovog punjenja, tako da flegmatizovani, granulirani eksplozivi moraju da obezbede veliku gustinu otpreska. Gustina presovanja zavisi od osobina i vrste flegmatizatora.

U tabeli su prikazane brzine detonacije u funkciji gustina, za pojedine flegmatizovane sastave heksogena, oktogena i CL-20 [119].

Tabela 8.3. Flegmatizovani sastavi na bazi heksogena, oktogena i CL-20

Oznaka eksploziva	Eksploziv (%m/m)	Flegmatizator (%m/m)	Gustina (g/cm ³)	Brzina detonacije (m/s)
FH-5	RDX, 95	Montan vosak, 5	1,67	8.244
FH-5PE	RDX, 95	Polietilenski vosak, 5	1,67	8.120
FO-5	HMX, 95	Montan vosak, 5	1,76	8.639
FO-3PE	HMX, 97	Polietilenski vosak, 3	1,80	8.600
FO-5PE	HMX, 95	Polietilenski vosak, 5	1,75	8.500
RX-39-AB	CL-20, 95,8	Estan, 4,2	1,942	9.208
PBX-19	CL-20, 95	EVA, 5	1,896	9.083
RX-39-AB	CL-20, 78,67	FEFO+FM-1; 9,77+9,77	1,887	8.950

Iz tabele je vidljivo da su flegmatizovani sastavi u funkciji karakteristika kristalnog eksploziva i gustine uzorka za određivanje brzine detonacije.

9. PRAVCI RAZVOJA SAVREMENIH KONVENCIONALNIH EKSPLOZIVA

Razvoj savremenih visokoenergetskih eksploziva usmeren je ka dobijanju stabilnih energetski bogatih jedinjenja, koja mogu da se koriste samostalno (kao eksplozivi) i kao energetski dodaci drugim eksplozivima. Takođe, mogu se koristiti kao aditivi za barute i kompozitna raketna goriva poboljšavajući time njihova energetska svojstva.

Ograničenost primene eksploziva baziranih na trotilu, kao i sve rigorozniji zahtevi za kvalitetom punjenja, podstakli su razvoj nove generacije kristalnih visokobrizantnih eksploziva ali i granulisanih i livenih smeša. U cilju smanjenja osetljivosti municije i opasnosti od neplaniranih stimulansa, krajem 60-ih godina prošlog veka počinje razvoj „maloranjivih“ eksploziva i, na bazi njih, smeša, koje pored kristalnog eksploziva sadrže polimer, kao vezivo (**P**lastic **B**onded **e**Xplosives, PBX).

9.1. PBX EKSPLOZIVI

Većina livenih/granulisanih PBX sastava bazira na heksogenu ili oktogenu, kao eksplozivnoj komponenti i aluminijumu, koji se dodaje radi povećanja fugasnog dejstva eksplozije.

Zamenom TNT sa polimernim vezivom, izvršena je desenzibilizacija RDX ili HMX, do stepena, pri kojem se eksplozivna smeša može bezbedno proizvoditi i laborisati u odabrano sredstvo. Zbog gumoelastičnih/termoplastičnih osobina vezivne komponente, PBX sastavi su manje osetljivi na mehanička dejstva i prenos detonacije i imaju daleko bolje mehaničke karakteristike. Za svako područje primene TNT-baziranih eksploziva, razvijeni su PBX sastavi sa ekvivalentnim nivoima performansi.

U odnosu na konvencionalne TNT bazirane sastave, PBX eksplozivi imaju niz prednosti: smanjena osetljivost na simpatetičku detonaciju, smanjena osetljivost na mehaničke uticaje, fizička i termička stabilnost do 150 °C, odlične mehaničke karakteristike, niska poroznost, visoka homogenost, dug vek upotrebe. Međutim, važno je napomenuti i bitne nedostatke: mnogo su skuplji za izradu od TNT sastava, proizvode se šaržno, za isti nivo performansi, zahtevaju veći sadržaj kristalnog eksploziva, nisu podesni za delaboraciju – nije ih moguće ponovo topiti i preoblikovati.

Razvoj novih PBX eksploziva odvija se u tri pravca i praktično, traje još uvek:

- PBX sa inertnim polimernim vezivom,
- PBX sa inertnim vezivom i energetskim plastifikatorom,
- PBX sa čisto energetskim vezivom, sa ili bez energetskog plastifikatora

Prvi pravac razvoja PBX obuhvata modifikaciju osvojenih i sintezu novih neenergetskih veziva. Zahvaljujući razvoju organske sinteze ostvarena je visoka proizvodnja relativno jeftinih polimernih materijala na bazi različitih tipova termoreaktivnih i termoplastičnih elastomera, prepolimera i umreživača (poliestri, polivinilhlorid, polisulfidi, poliuretani, itd.), koji omogućuju proizvodnju veoma različitih kompozitnih sastava. Za izradu livenih PBX, najkomercijalniji su poliuretani na bazi hidroksiterminiranih polietara (HTPE) i hidroksiterminiranih polibutadiena (HTPB) [123, 124].

Drugi pravac, danas mnogo aktuelniji, usmeren je na sintezu monomera koji u osnovnoj strukturi ima energetske, polinitroalkil komponente $RC(NO_2)_2X$, gde X može biti: $-NO_2$, F, CN, N_3 . Najčešće su to metiltrinitro-, fluorodinitrometil-, cijanodinitrometil- i azidodinitrometil- komponente [125].

Trend koji dominira u području razvoja novih polimernih materijala i novih primena, je PBX na bazi energetske veze. Naravno, sintetizovani su prvo energetski monomeri, koji se odgovarajućim mehanizmom polimerizacije prevode u energetske polimere odgovarajuće funkcionalnosti i tačno definisane raspodele molekulske mase.

Ispitivani su sledeći energetski polimeri:

- linearni nitramin polimeri (nitro grupe su integralni deo polimerne matrice),
- nitro-dien polimeri (termoplastični polimeri),
- nitro- i azido-oksetani,
- poliglicidil-nitrat polimeri (PGN),
- glicidil- azid polimeri (GAP) [126].

Potrebno je naglasiti da se PBX sa energetskim vezivom i/ili plastifikatorom proizvode u ograničenim količinama, zbog visoke cene sinteze ovih specifičnih tečnih eksploziva.

Uporedo sa razvojem novih PBX, intenzivno su istraživane i nove kristalne eksplozivne komponente visokih performansi. Kao zamena za heksogen i oktogen, a u cilju redukovanja osetljivosti, pored TATB (1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen), gustine $1,93 \text{ g/cm}^3$ i brzine detonacije 8000 m/s , primenjuje se i NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one), sa gustinom od 1.91 g/cm^3 i brzinom detonacije od 8590 m/s (eksp. vrednosti) [127, 128].

Novi energetski materijali koji su aktuelni u istraživačko-razvojnim programima zapadnih zemalja, posebno u poslednjih 10-ak godina su [129-132]:

- FOX-7 (DADNE, 1,1-diamino-2,2-dinitroetilen),
- TNAZ (1,3,3-trinitroazeditin),
- FOX-12 (GUDN, guanilurea-dinitramid)
- CL-20; (heksazaheksanitroizovurcitan, HNIW),
- ANZP (2,6-diamino-3,5-dinitropirazin),
- MML-105 (2,6-diamino-3,5-dinitropirazin-oksidi),

Sve napred navedene kristalne energetske materijale karakteriše izuzetna termička i hemijska stabilnost i manja osetljivost (osim CL-20) u odnosu na heksogen i oktogen.

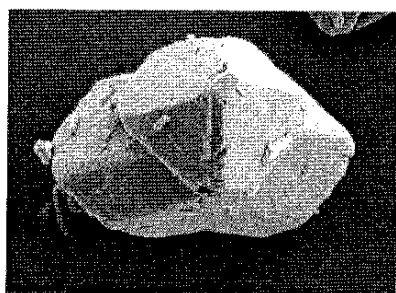
Uporedne karakteristike brizantnih eksploziva i sastava na bazi konvencionalnih i novih energetske materijala prikazane su u narednoj tabeli.

Tabela 9.1. Uporedne karakteristike brizantnih eksploziva i sastava na bazi konvencionalnih i novih energetskih materijala.

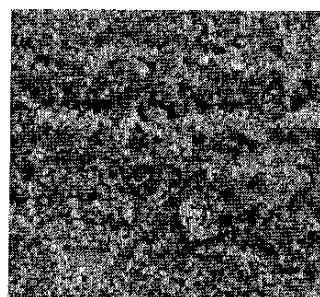
Karakteristika	Eksploziv							
	TNT	RDX	HMX	PETN	TNAZ	CL-20	FOX-7	TATB
Specifična gasna zapremina (l/kg)	730,0	900	927	823	877	827	873	737
Gustina (g/cm ³)	1,654	1,82	1,91	1,77	1,84	2,04	1,88	1,93
Temperatura samozapaljenja °C	300	229	240	209	>240	228	>240	>325
Brzina detonacije (m/s)	6900	8350	9120	8300	9006	10065	9044	8114
Osetljivost na udar (Nm)	15	7,5	7,4	3,0	6	3,4	15-40	50
Osetljivost na trenje (N)	353	120	120	60	324	63	216	353

U cilju redukovanja osetljivosti PBX sastava, u poslednje vreme se pažnja poklanja disperziji eksplozivne komponente. Razlog za to je činjenica da je osetljivost eksploziva u direktnoj zavisnosti od distribucije veličine i oblika kristala. Što je disperznost manja i oblik kristala bliži sfernom, osetljivost PBX je niža.

Posebnim tehnološkim postupkom prekrystalizacije, dobijena je sitna granulacija oktogena, bez defekata u kristalnoj rešetki, sa veoma uskom raspodelom veličine čestica i bez aglomerata (HMX, Vrsta I). Submikronski oktogen (HMX Vrsta II) dobijen je drobljenjem kristala veličine 5 mm i ima 50% nižu osetljivost na udar od polaznog, dok je osetljivost na trenje na istom nivou.



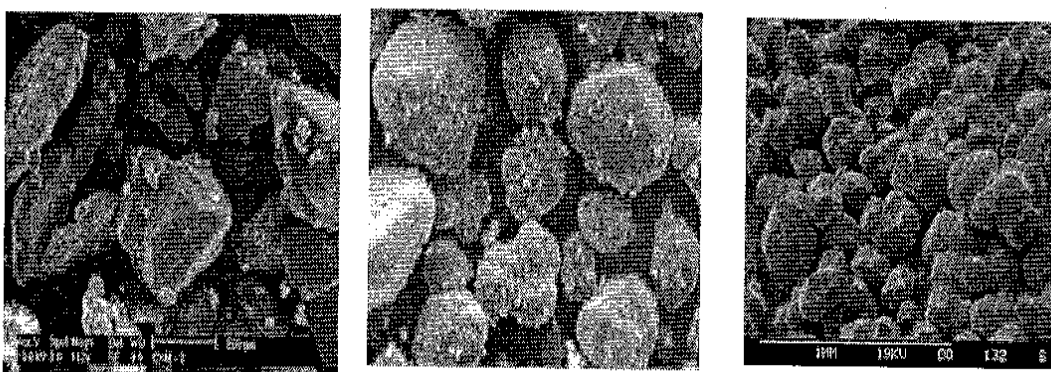
Vrsta I



Vrsta II

Slika 9.1. Prekrystalizovani HMX, Vrsta I i Vrsta II

Razvijena je i nova vrsta heksogena, koja obezbeđuje odlične proizvodne karakteristike i manju osetljivost PBX. CXM-7 (Dyno Nobel, Norveška) je bimodalna smeša dve različite klase čestica heksogena, desenzibilizirane plastifikatorom (DOA). Tip II RDX sadrži 5-12 mas % HMX. Radi dobijanja RDX sa manjim sadržajem HMX prekrizacijom RDX, klasa 1, izvršena je modifikacija granulometrijskog sastava i dobijena nova vrsta CXM-7/M1. Istim postupcima dobijene su slične granulacije heksogena i u Francuskoj (SNPE) i Australiji (ADI). Praktično se primenjuju u proizvodnji PBXN-109, PBN-111 i ARX-2020 [125].



CXM-7

CXM-7/M1

ADI

Slika 9.2. SEM snimci heksogena redukovane osetljivosti

U cilju zamene HMX i TATB, za izradu granuliranih PBX sintetizovan je i novi eksploziv LLM-105 (2,6-diamino-3,5-dinitropirazin-oksidi), gustine $1,913 \text{ g/cm}^3$. Prekrizacijom su dobijeni kristali različite veličine i morfologije.

Novi kristalni eksplozivi i sastavi na bazi njih, mogu biti selektovani za specijalne namene, sa ograničenim stepenom proizvodnje, iako imaju odlične energetske karakteristike i ispunjavaju taktičko-tehničke zahteve savremene municije sa aspekta efikasnosti i pouzdanosti. U upotrebi će u dužem vremenskom periodu dominirati heksogen i oktogen, sa ili bez NTO i PBX na bazi njih [128]. U narednoj tabeli dat je pregled aktuelnih PBX sastava [125].

Tabela 9.2. Aktuelni PBX sastavi

PBX eksploziv	SASTAV (mas %)				
	HMX	RDX	NTO	Al	Vezivo
<i>Liveni PBX</i>					
PBXN-106		75			15 (HTPE/BDNPA/F)
PBXN-107	86				14 Akrilat
PBXW-108		85			15 (HTPB)
PBXN-109		64		20	16 (HTPB)
B 2214	12		72		16 (HTPB)
B 2248	42		46		12 (HTPB)
B 3017			74		26 (energetsko)
PBXW-114	78	10			12 (HTPB)
PBXW-121		10	63		12 (HTPB)
<i>Granulisani PBX</i>					
PBX 9011	90				10 (Estan)
PBX 9404	94				3/3 (NC/ hloroetilfosfat)
PBX 9407	94				6 (Exson)
PBX 9502	95 TATB				5 (Kel-F)
LX-09	93				2,4 / 4,6 FEFO/DNPA
LX-14	95,5				4,5 (Estan)
PBXN-5	95				5 (Viton A) fluoroelastomer
PBXN-7	35,5	60 TATB			5 (teflon)

9.2. TERMOBARIČNI PBX EKSPLOZIVI

Ovi eksplozivi čine grupu eksplozivnih smeša novije generacije, kod kojih je, u odnosu na konvencionalne eksplozive, značajno izraženiji termički i razorno-rušeci (blast) efekat. Njihov razvoj je inspirisan mnogobrojnim neželjenim, razornim eksplozijama u hemijskoj, petrohemijskoj, rudarskoj i industriji hrane. U velikim skladištima brašna, ako se postigne kritični koncentracioni odnos brašno/vazduh, može se formirati eksplozivna mešavina, za koju je dovoljna jedna iskra da je aktivira. Isto tako, ugljena prašina u

rudnicima može generisati potencijalnu eksploziju. Ovaj koncept je doveo do razvoja i pojave eksplozivnih punjenja prostornog dejstva i oružanih sistema, poznatih kao „volumetrijsko oružje“.

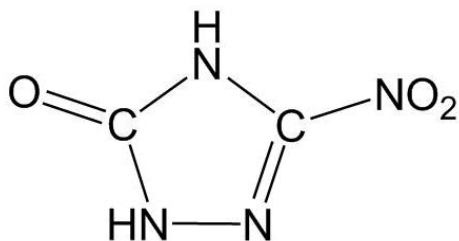
Termobarični PBX eksplozivi su težišno namenjeni za laboraciju sve traženije neosetljive municije (IM – Insensitive munitions), kojom se efikasno mogu gađati tzv. „meki“ ciljevi – bunker, tuneli, zgrade, utvrđenja) ali i uspešno voditi borba protiv žive sile, te u podvodnim uslovima.

U proizvodnji termobaričnih PBX eksploziva dominira tehnološki postupak livenja, kojim se dobijaju kompozitni sastavi u čvrstom stanju, opšte poznati pod imenom SFAE (Solid Fuel Air Explosives). Kompozit čine polimerno vezivo ispunjeno kristalnim česticama visokobrizantnog eksploziva, najčešće nitramina, uz dodatak gorive komponente i oksidansa, što zavisi od željenog efekta na cilju.

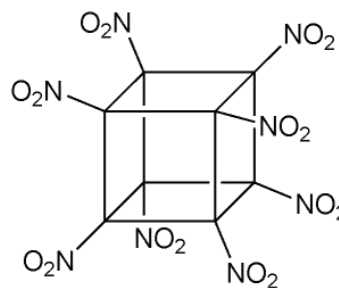
Izbor komponenti termobarične smeše determinišu određeni zahtevi, koje, uz sve strožije ekološke propise i poželjnu minimalnu mogućnost za nastajanje akcidenata u procesu izrade, treba da ispuni jedan eksploziv [129]:

- neosetljivost - ne sme detonirati pri slučajnim impulsima (pad, udar, varnica),
- pouzdanost - sigurno dejstvo kad se podvrgne namernom iniciranju,
- stabilnost – tokom vremena mora sačuvati svojstva
- mehanička podobnost –dovoljna čvrstina, gumoelastičnost,
- komercijalna dostupnost-povoljna cena,
- netoksičnost – da nije štetan za proizvođača, za onog koji njime rukuje, kao ni za životnu sredinu, u kojoj bi se, nakon eksploatacije, mogao akumulirati.

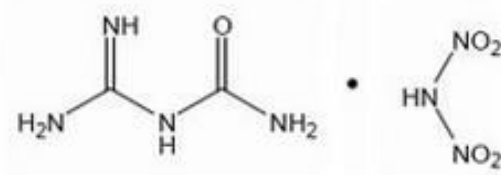
Aktuelni termobarični eksplozivi sadrže većinom brizantni eksploziv – heksogen, oktogen, pentrit, koji su relativno visoke osjetljivosti. Međutim, u cilju ispunjenja zahteva modernog naoružanja, uvode se novi eksplozivi niske osjetljivosti, koji obezbeđuju veću sigurnost, kako ljudstva, tako i borbenih platformi sa kojih se naoružanje koristi. Tako se danas sve više ispituju ali i primenjuju mnogi eksplozivni molekuli, koji pripadaju novoj generaciji neosetljivih brizantnih eksploziva - FOX-7, FOX-12, TNAZ, ADN, NTO, TATB [129]. Od eksploziva velike brzine detonacije, ali nešto veće osjetljivosti, uz već ranije pomenuti CL-20, vredan je pažnje i oktanitrokuban (ONC), hemijske formule $C_8N_8O_{16}$, eksploziv koji je sintetisan u SAD i koji se smatra najbrizantnijim. Međutim, tehnologija njegove sinteze još uvek je izuzetno skupa, čak i za najrazvijenije svetske zemlje.



9.3.a) NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one)



9.3.b) ONC - oktanitrokuban



9.3.c) FOX-12 (GUDN, guanilurea-dinitramid)

Slika 9.3. Savremeni brizantni eksplozivi

Iako je značajna brojnost novih eksplozivnih molekula niže osjetljivosti, za izradu livenih termobaričnih eksploziva još uvek se većinom koriste konvencionalni brizantni eksplozivi-nitramini, zbog ekonomičnosti i industrijske proizvodnje. Adekvatnim izborom sastava polimernog veziva postiže se efekat smanjenja osjetljivosti eksplozivnog punjenja.

Da bi se povećala ukupna energija, oslobođena nakon eksplozije, u sastav eksploziva se dodaju reaktivni metali, kao goriva komponenta. Ovi metali ne reaguju tako brzo i ne učestvuju u reakcijama u zoni detonacije, ali zato reaguju sa gasovitim produktima detonacije ili sa kiseonikom iz okolnog vazduha [129]. Time povećavaju snagu udarnog talasa eksplozije i oslobađaju izuzetno visoku toplotu. Metalne čestice reaguju u značajno dužem periodu od trajanja detonacije eksploziva. To sekundarno, zakasnelo sagorevanje metalnog goriva u produktima detonacije, efikasno se može iskoristiti kao izvor destruktivne energije u ograničenom i zatvorenom prostoru. Posledice su nastanak produženog nadpritiska i dodatno termičko oštećenje.

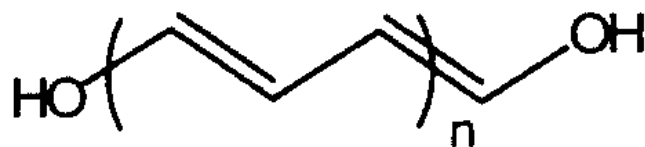
Kao metalno gorivo mogu se upotrebiti metali u elementarnom stanju (aluminijum, bor, titanijum, cirkonijum), legure metala (aluminijum-bor, aluminijum-magnezijum,

aluminijum-titanijum) ili čestice metala posebno obrađene tehnološkim postupcima, radi prilagođavanja upotrebi i radi maksimalnog iskorišćenja željenog efekta (aluminijum sa tankom prevlakom od metala više tačke topljenja – nikl, bakar, gvožđe; aluminijum ili bor obloženi metalom veće reaktivnosti - magnezijum).

Radi potpune oksidacije metalnih goriva, u livene termobarične eksplozive se dodaju oksidansi, jedinjenja bogata kiseonikom, koja ge tokom razlaganja vrlo lako oslobađaju. Najširu primenu ima amonijumperhlorat NH_4ClO_4 , koji je, pored vrlo visokog energetskog efekta, vrlo povoljan za upotrebu i sa ekološkog aspekta, budući da ne izaziva zagađenje životne sredine niti oslobađa čvrste produkte razlaganja. Ove osobine ga svrstavaju u grupu zelenih energetskih materijala (GEMS-„green energetic materials“) [129]. Pored amonijumperhlorata, koriste se i amonijumdinitramid (ADN) i hidrazinijumnitroformat (HNF), koji sagorevaju vrlo egzotermno i koji takođe pripadaju grupi GEMS.

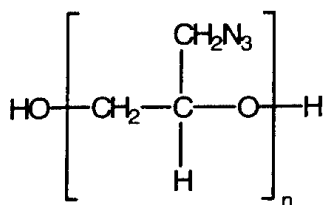
Polimerno vezivo za livene termobarične eksplozive čine različite komponente – prepolimer, umrežavajući reagens, plastifikator, bonding agensi, katalizatori umrežavanja, antioksidansi i dr. Tip veziva i formulacija sastava PBX određuju osobine ukupnog proizvoda. Osobine veziva značajno utiču na mehaničke karakteristike i posledično, na ranjivost-osetljivost, eksplozivnog punjenja. Smanjena osetljivost PBX sastava upravo potiče od prirode polimernog veziva. Pored inertnih, koriste se i energetska polimerna veziva, koja su sama po sebi energetski materijali, čime se ne gubi na eksplozivnom dejstvu. Ako je polimerno vezivo elastomer, on apsorbuje udare, čineći PBX neosetljivim na akcidentnu detonaciju i idealnim za laboraciju u tzv. neosetljiva ubojna sredstva (verovatnoća aktiviranja ovih sredstava, pod dejstvom neplaniranih impulsa, je svedena na minimum).

Za izradu livenih PBX sastava, od inertnih polimera, u upotrebi su hidroksiterminirani polioli, koji se, u skladu sa strukturom, mogu podeliti u poliestre, polietre i polibutadiene. Zbog dostupnosti na tržištu, odgovarajuće viskoznosti i brzine umrežavanja, polietri i polibutadieni imaju najširu primenu – HTPE (hidroksiterminirani polietar) i HTPB (hidroksiterminirani polibutadien).

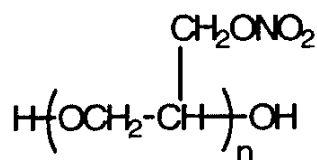


Slika 9.4. HTPB - Hidroksiterminirani polibutadien

Energetska veziva u sebi sadrže hemijske grupe – nitro (C-NO₂), nitraminske (N-NO₂), difluoroamino (-NF₂), azido (-N₃) i nitrat-estarske (-ONO₂), koje povećavaju energetski efekat [129]. U poslednje vreme širu primenu su našli već pomenuti GAP i polyGLYN (poliglicidilnitrat).



9.5. a) GAP



9.5. b) polyGLYN

Slika 9.5. Energetski polimeri

10. EKSPRIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

10.1. ŽELATINIZACIJA NITROCELULOZNIH BARUTA STABILISANIH RAZLIČITIM TIPOVIMA STABILIZATORA

Radi ocene efekta želatinizacije nitroceluloze različitim tipovima stabilizatora i njihov pojedinačni uticaj na hemijsku stabilnost baruta, u laboratoriji Sektora za materijale i zaštitu Vojnotehničkog instituta u Beogradu, pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM-Scanning Electron Microscopy) izvršeno je ispitivanje mikrostrukture uzoraka baruta stabilisanih različitim tipovima stabilizatora. Ispitivanje je vršeno skenirajućim elektronskim mikroskopom tipa JEOL JSM 6610 LV, kompletiranim sa spektrometrom tipa „Oxford Instruments“, model X-Max, površine detektora 20mm², radnim naponom od 0,3-30 kV i volframovom žicom kao izvorom elektrona. Uzorci, prethodno očišćeni od čestica prašine, su pripremljeni na nosaču koji dozvoljava pomeranje u svim pravcima, kao i rotaciju. S obzirom da se analiza materijala vrši pod elektronskim snopom, ispitivani materijal je učinjen provodnim (da bi se mogao koristiti kao katoda), kako ne bi došlo do nagomilanja naelektrisanja i zagrevanja uzorka. Budući da je barut poznat kao slab provodnik, svaki je uzorak prevučen tankim slojem zlata (*gold coating*), debljine 15-25 nm. Prekrivanje uzoraka zlatom je izvršeno i zbog činjenice da se radi o nepoliranim (neobrađenim) uzorcima, budući da zlato, u poređenju sa ugljenikom, koji se takođe koristi za "naparivanje", daje bolji kontrast na snimku, odnosno, bolje ističe ivice, pore i druge morfološke karakteristike uzorka.

Ispitivani su uzorci baruta sledećeg hemijskog sastava (podaci dobijeni od proizvođača baruta):

Uzorak 1 (oznaka NC-37):

Nitroceluloza.....	96,70 mas. %
Azot u nitrocelulozi.....	13,10 mas %
Difenilamin	1,50 mas %
Grafit.....	0,10 mas %
Kalijum sulfat	0,35 mas %
Vlaga.....	1,35 mas%

Uzorak 2 (oznaka 5/12):

Nitroceluloza.....	92,90 mas. %
Azot u nitrocelulozi.....	12,88 mas %
Centralit I	2,00 mas %
Kamfor.....	3,80 mas %
Kalijum sulfat	1,30 mas %

Uzorak 3 (oznaka EM2):

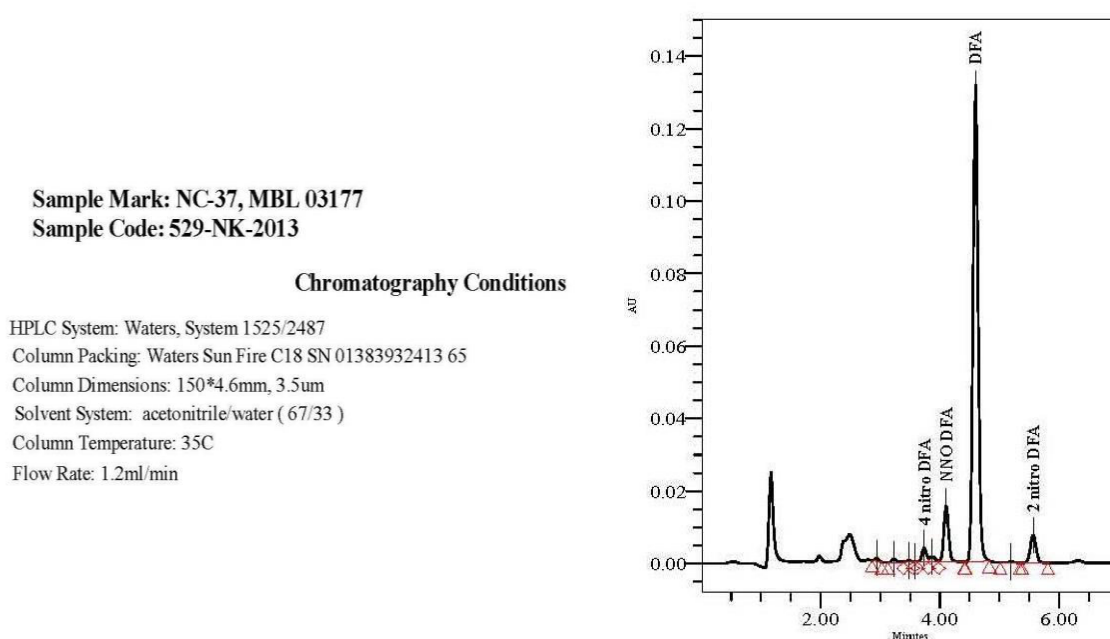
Nitroceluloza.....	87,00 mas. %
Azot u nitrocelulozi.....	12,08 mas %
Nitroglicerin	11,20 mas %
Akardit II	1,22 mas %
Vlaga	0,41 mas %
Kalijum sulfat	0,17 mas %

10.1. 1. Karakterizacija uzoraka baruta

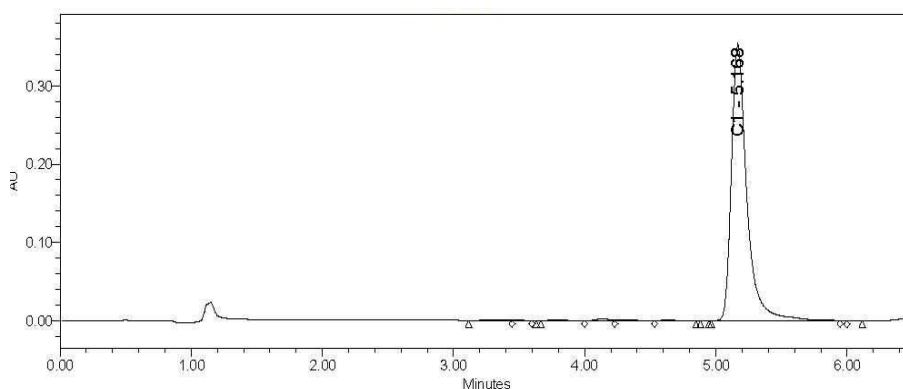
Za karakterizaciju uzoraka baruta primenjene su metode tečne hromatografije (HPLC) i mikrokalorimetrije (HFC).

HPLC analize, odnosno utvrđivanje sadržaja prisutnog primarnog stabilizatora, su izvršene u Tehničkom remontnom zavodu Kragujevac, pomoću sistema Waters Alliance 1525/2487, shodno odredbama standarda SORS 8069/91.

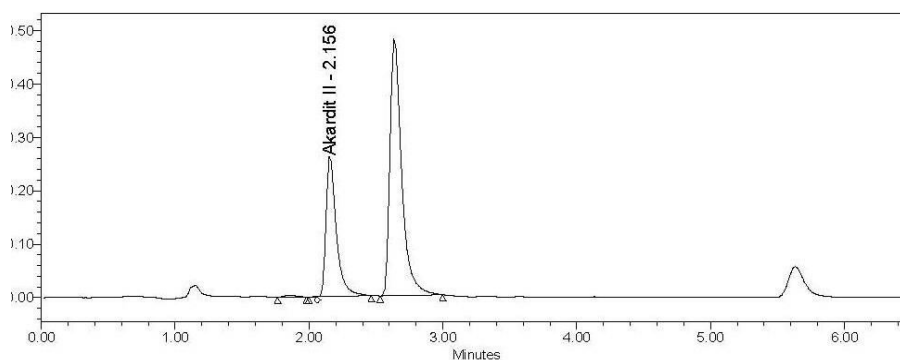
Hromatografski uslovi za sve analize su dati uz prikazani hromatogram uzorka 1:



Slika 10.1. Hromatogram uzorka baruta NC-37 sa difenilaminom (uzorak 1)



Slika 10.2. Hromatogram uzorka baruta oznake 5/12 sa centralitom (uzorak 2)



Slika 10.3. Hromatogram uzorka baruta oznake EM2 sa akarditom II (uzorak 3)

Tabela 10.1. HPLC analiza uzoraka baruta

R.br.	Uzorak baruta	Primarni stabilizator	Retenciono vreme	Količina (% mase)
1	NC-37	DFA	4.525	1.211
2.	5/12	C1	5.168	2.022
3.	EM2	Akardit II	2.156	1.248

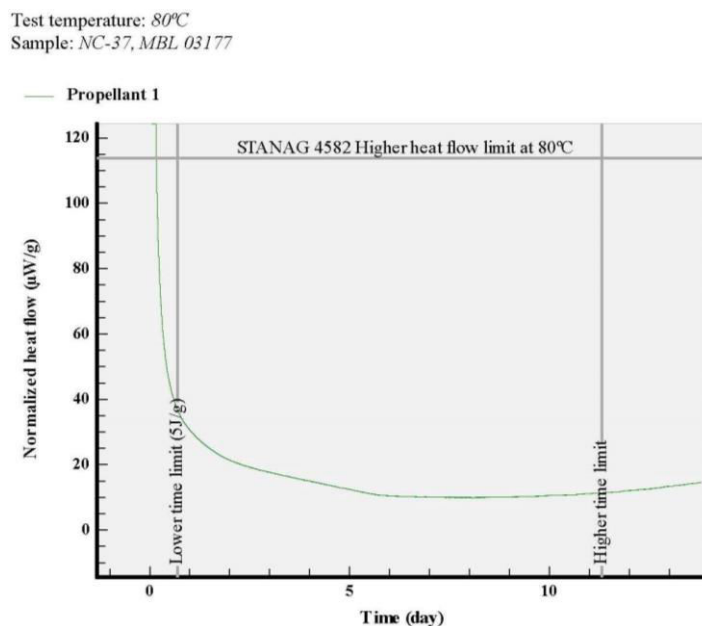
Ispitivanja metodom HPLC dokazala su prisustvo stabilizatora u uzorcima baruta u koncentracijama koje odgovaraju hemijskom sastavu baruta, dobijenom od proizvođača.

Hromatografskom analizom utvrđene koncentracije difenilamina, C-nitro i N-nitrozo derivata, ukazuju na dobru stabilnost baruta u uzorku broj 1.

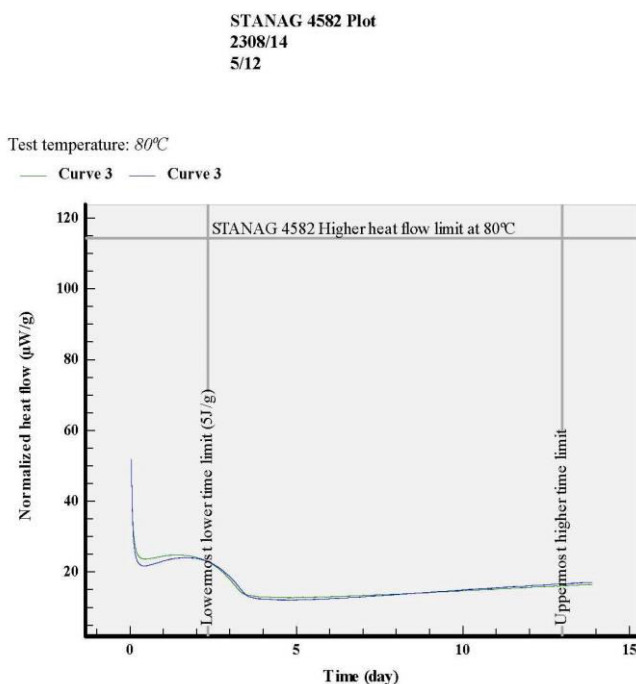
Utvrđen sadržaj centralita u uzorku broj 2, takođe ukazuje na veoma visoku hemijsku stabilnost ispitivanog baruta. Produkti reakcije centralita sa oksidima azota su registrovani u zanemarljivoj meri.

U uzorku broj 3 je HPLC analizom utvrđen visok sadržaj akardita, što garantuje dobru stabilnost baruta.

Metodom mikrokalorimetrije, odnosno merenjem vrednosti toplotnog fluksa, na mikrokalorimetru tipa TAM III, proizvođača TA Instruments SAD, u Tehničkom remontnom zavodu Kragujevac je izvršena analiza hemijske stabilnosti ispitivanih uzoraka baruta Nakon 10,6 dana skladištenja na temperaturi od 80⁰ C, sva tri uzorka baruta, prema kriterijumu propisanom standardom STANAG 4582, pokazuju dobru hemijsku stabilnost.

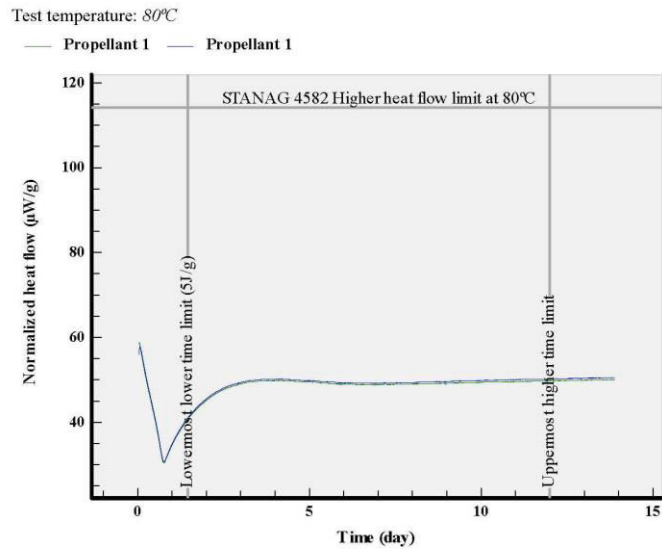


Slika 10.4. Toplotna aktivnost (Heat Flow curve) uzorka baruta sa difenilaminom



Slika 10.5. Toplotna aktivnost (Heat Flow curve) uzorka baruta sa centralitom

STANAG 4582 Plot
2301/14
EM2



Slika 10.6. Toplotna aktivnost (Heat Flow curve) uzorka baruta sa akarditom II

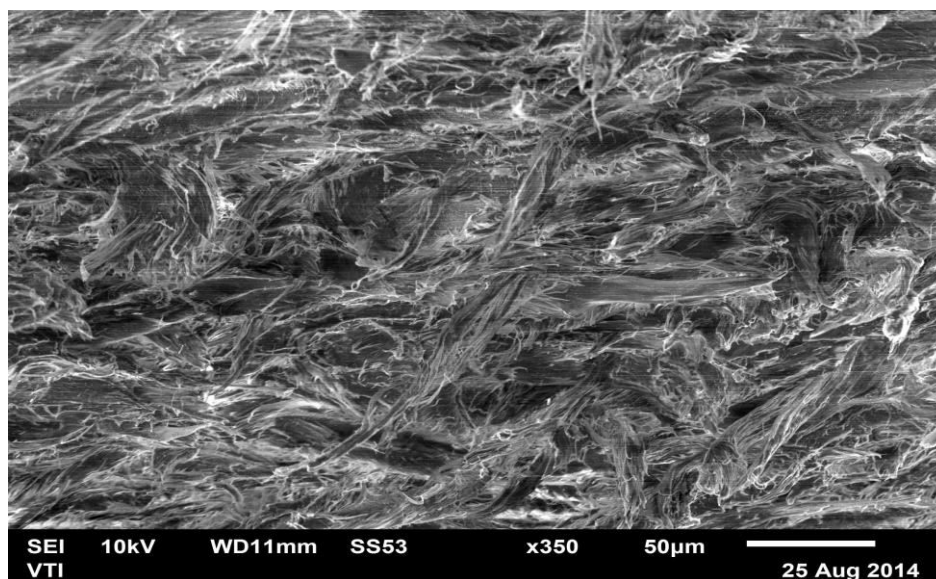
Na napred prikazanim slikama vidljivo je da je, u skladu sa usvojenom metodologijom ocene stabilnosti baruta metodom mikrokolorimetrije, brzina razvijanja toplote pri izotermalnom tretmanu uzorka na 80°C, tokom perioda koji je ekvivalentan periodu od 10 godina na 25°C, u granicama izračunatih kritičnih vrednosti (manja od 114 μ W/g). Signal HFC do trenutka koji odgovara oslobađanju 5J/g toplote se ne razmatra pri oceni stanja baruta, s obzirom da predstavlja period stabilizacije signala i uslova merenja.

10.1.2. Ispitivanje mikrostrukture uzoraka baruta

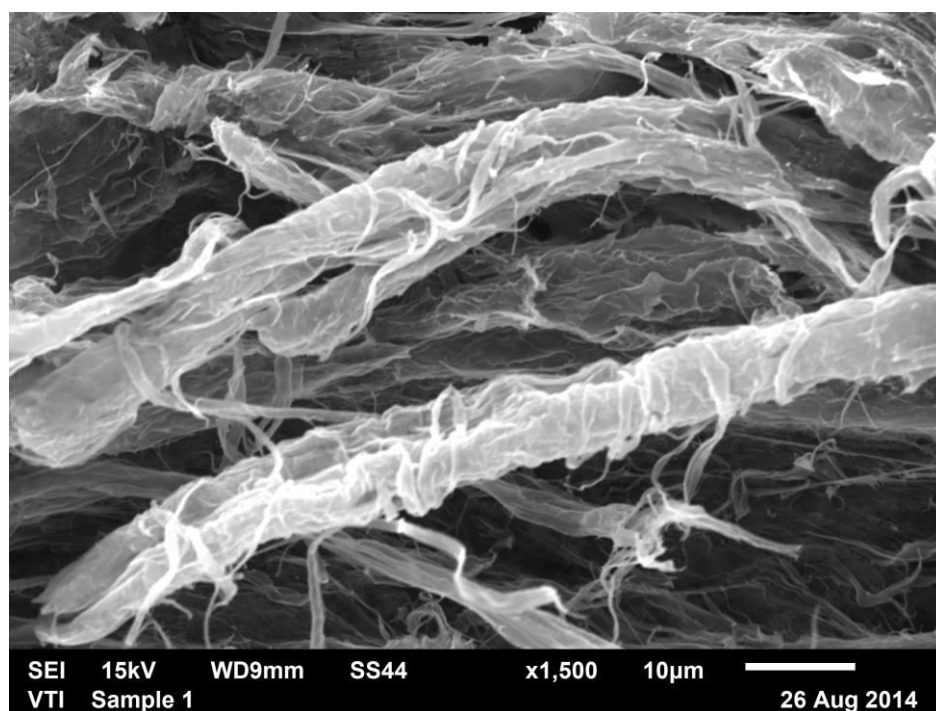
Ispitivanje mikrostrukture odabranih uzoraka baruta izvršena je pomoću metode energetske disperzije X-zraka (*Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy* - EDX), kojom prilikom je dobijena trodimenzionalna slika topografije površine, te informacija o kvantitativnom i kvalitativnom hemijskom sastavu ispitivanog dela površine barutnog zrna.

Prikaz SEM slika i EDS analiza

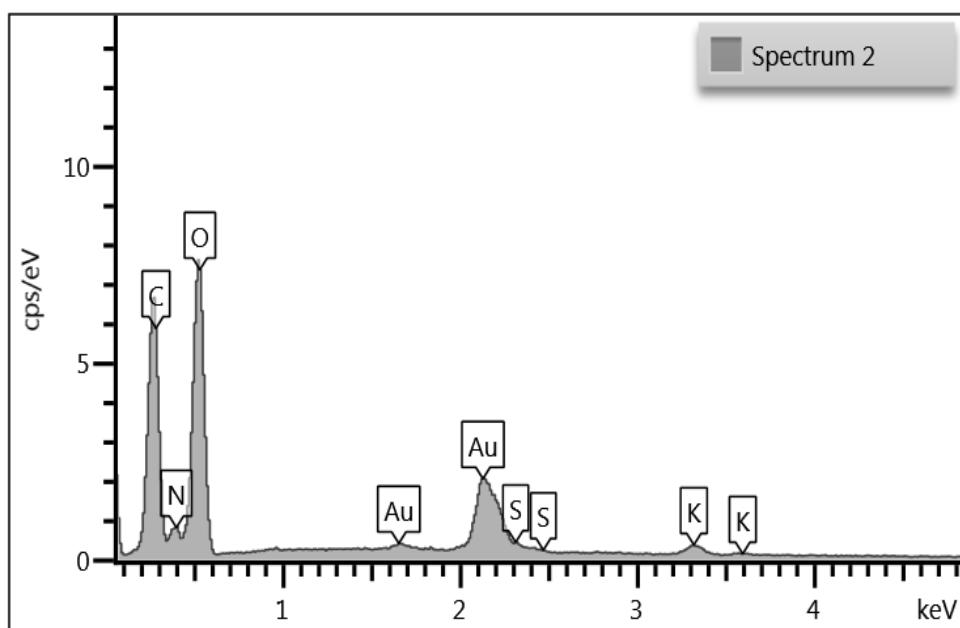
Uzorak 1, barut oznake NC-37, sa DFA



Slika 10.7. SEM slika uzorka baruta NC-37 sa DFA, uvećan 350 puta



Slika 10.8. SEM slika uzorka baruta NC-37 sa DFA, uvećanje 1.500 puta

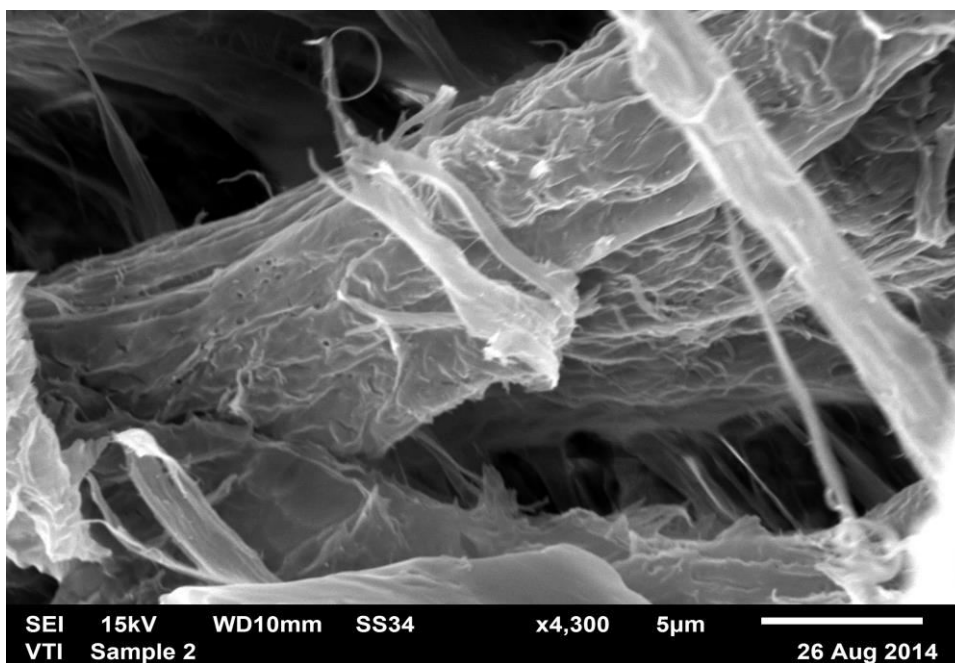


Slika 10.9. EDS spektar, uzorak baruta NC-37 sa DFA

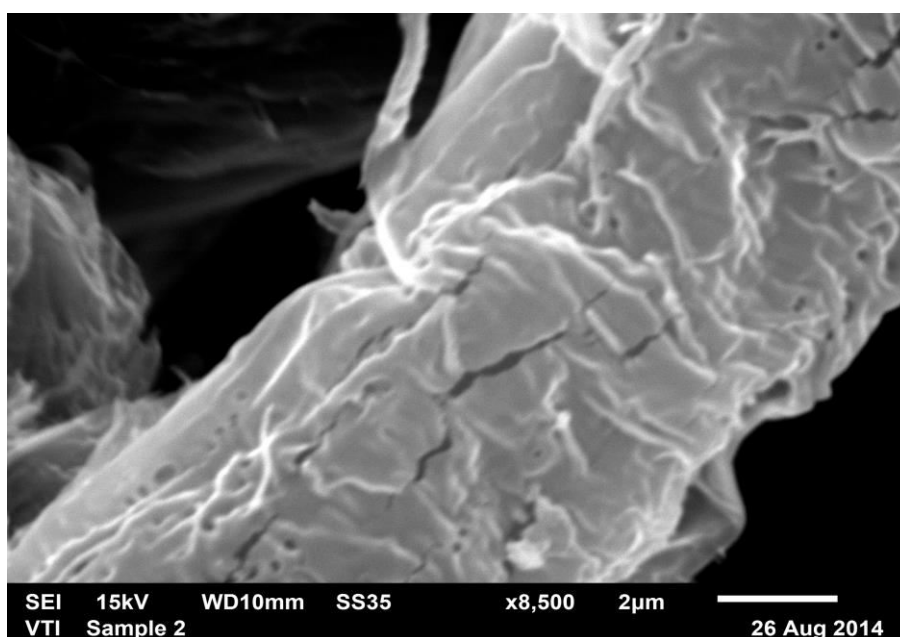
Tabela 10.2. Barut NC-37 sa DFA, kvantitativna hemijska analiza

Element	Orbitala	Koncentracija	Maseni udeo (Wt) %
C	K	12.10	35.90
N	K	5.84	8.80
O	K	30.01	53.59
S	K	0.41	0.57
K	K	0.85	1.14
Total:			100.00

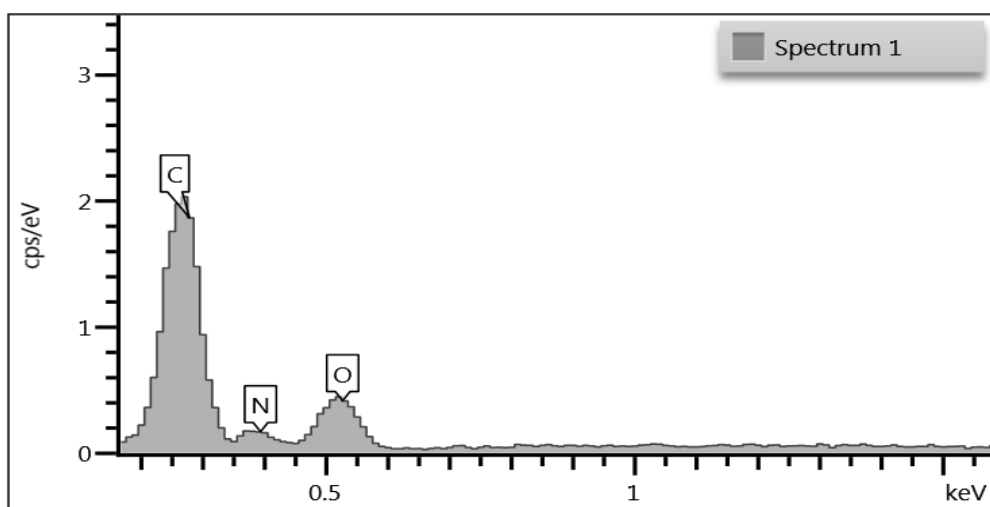
Uzorak 2, barut oznake 5/12 sa Centralitom



Slika 10.10. SEM slika uzorka baruta 5/12 sa Cl, uvećanje 4.300 puta



Slika 10.11. SEM slika uzorka baruta 5/12 sa Cl, uvećanje 8.500 puta

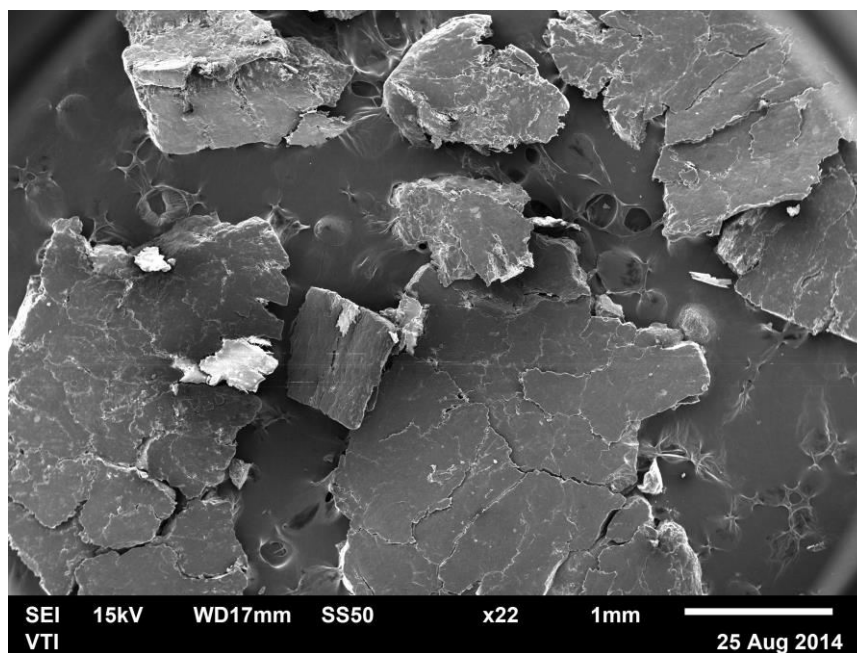


Slika 10.12. EDS spektar, uzorak baruta 5/12,

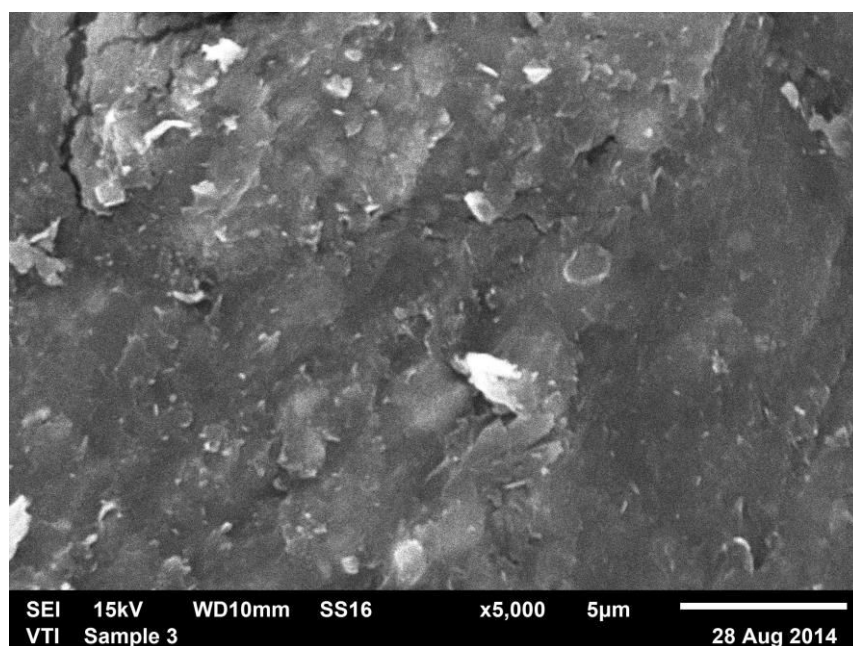
Tabela 10.3. Barut 5/12, kvantitativna hemijska analiza

Element	Orbitala	Koncentracija	Maseni udeo (Wt) %
C	K	15.73	54.08
N	K	6.67	21.20
O	K	5.59	24.72
Total:			100.00

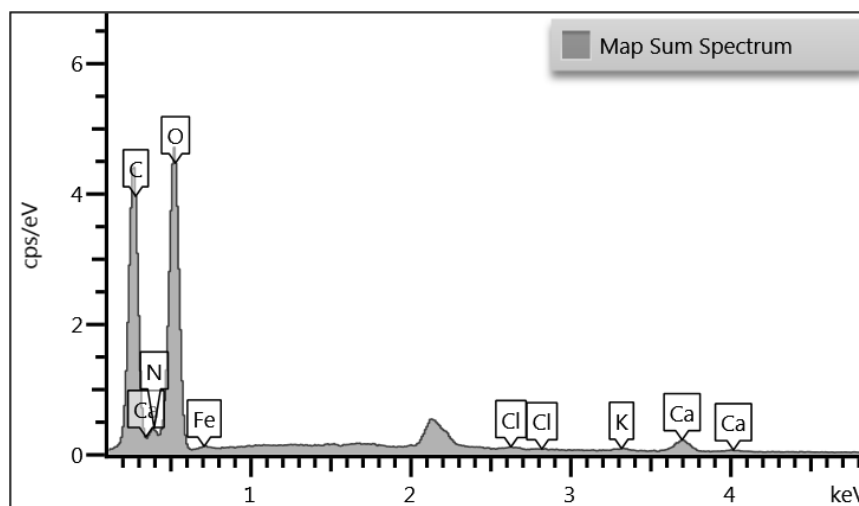
Uzorak 3, barut oznake EM-2 sa Akarditom II



Slika 10.13. SEM slika uzorka baruta EM-2 sa Ak II, uvećanje 22 puta



Slika 10.14. SEM slika uzorka baruta EM-2 sa Ak II, uvećanje 5.000 puta



Slika 10.15. EDS spektar, uzorak baruta EM-2 sa AK II,

Tabela 10.4. Barut EM-2 sa AK II, kvantitativna hemijska analiza

Element	Orbitala	Maseni udeo (Wt) %
C	K	39.57
N	K	4.51
O	K	52.71
Cl	K	0.20
K	K	0.25
Ca	K	1.57
Fe	K	1.19
Total:		100.00

10.1.3. Rezultati i diskusija

Iz priloženih slika vidljivo je da uzorak baruta sa stabilizatorom akarditom II, ima najkompaktniju mikrostrukturu, odnosno najviše dostignut stepen homogene disperzije stabilizatora u matrici nitroceluloze. Stabilizator centralit, u uzorku broj 2, takođe pokazuje dobar nivo disperzije, ali ne i kao akardit II. Kod nitroceluloznog vlakna tretiranog difenilaminom, u uzorku broj 1, postignut je najmanji efekat disperzije stabilizatora, odnosno "bubrenja" vlakna nitroceluloze. Očigledno je da difenilamin

zaostaje na površini vlakana nitroceluloze, dok centralit, a posebno akardit II, prodiru unutar vlakana čime praktično pokazuju međusobnu rastvorljivost sa nitrocelulozom.

Spektri dobijeni kvalitativnom EDX analizom (slike 10.9., 10.12. i 10.15), potvrdili su takođe kvalitativno čistoću svih ispitivanih uzoraka.

Apscisa na EDS spektru predstavlja energiju rendgenskog zračenja izraženu u kiloelektronvoltima (keV), a na osnovu položaja pikova utvrđeno je prisustvo hemijskih elemenata, to jest dobijena je kvalitativna hemijska analiza. Ordinata na spektru predstavlja intenzitet pika izražen u brojevima impulsa (counts), koji zavisi od koncentracije elementa.

Kod uzorka baruta oznake 5/12, EDS spektar je dobijen na osnovu odabira najviše prisutnih elemenata (ugljenik, kiseonik i azot), dok su kod uzoraka baruta NC-37 i EM-2, uzeti u obzir i elementi sa manjim procentom zastupljenosti (kalijum, sumpor), ali i oni koji ne potiču direktno iz barutne mase (zlato, gvožđe).

Kvantitativna hemijska analiza je prikazana tabelarno, na osnovu vrednosti na ordinati EDS spektra, koje su u direktnoj vezi sa koncentracijom prisutnih elemenata. Prikazani podaci se odnose na koncentraciju i maseni udeo pojedinih elemenata, čije su K-orbitale emitovale sekundarne elektrone, usled neelastičnih sudara sa elektronima primarnog elektronskog snopa.

Stabilizator u barutu, kao osnovni akceptor oslobođenih azotnih oksida nastalih razgradnjom nitroceluloze, ima poseban i specifičan uticaj na hemijsku evoluciju baruta. Stabilizirajući efekat primenjenih stabilizatora u barutima determiniše niz faktora, međutim, sposobnost stabilizatora da izvrši želatinizaciju nitroceluloze, ima posebno mesto među njima.

Najčešće korišćeni stabilizator, difenilamin, "čeka" na površini vlakna azotne okside nastale termičkom dekompozicijom nitroceluloze. Tokom migracije od mesta nastanka do površine vlakana, deo azotnih oksida i oslobođenih radikala već ostvari negativan uticaj na druge susedne glukozidne jedinice NC i katalitički deluje na dalju njenu razgradnju. Samo deo azotnih oksida dopre do površine vlakana kada biva dostupan za reakciju sa difenilaminom.

Budući da ima mogućnost da prodire dublje u vlakna nitroceluloze i time ostvari homogenu intermolekularnu disperziju (želatinizaciju), akardit II neposredno reaguje sa tragovima zaostalih nitro i sulfonilnih grupa (koje potiču od azotaste i azotne kiseline), čime vrši prevenciju nastanka neželjenih azotnih oksida. Ta osobina, koja potiče od njegove sposobnosti da u čvrstom stanju izvrši želatinizaciju nitroceluloze, svrstava ga

u stabilizatore sa vrlo izraženim stabilizirajućim efektom. Sa karakteristikama primarnog stabilizatora, izvesno je da može biti efikasna zamena za do sada češće korišćeni difenilamin.

Osim toga, kada je u pitanju stabilnost baruta, prisustvo komponenti u barutu, koje kao dobar želatinizator, značajno usporavaju degradacione reakcije nitroceluloze, nude proizvođačima baruta mogućnost da u pojedinim sastavima uopšte nema prisutnog sekundarnog stabilizatora (difenilamin i derivati).

Stav da je želatinizacija, odnosno fina molekularna disperzija stabilizatora na sobnoj temperaturi, izuzetno značajan faktor, objašnjava i činjenicu, zašto su mnoge metode za prognoziranje kinetike utroška stabilizatora pokazivale nerealno visoke vrednosti za životni vek baruta [31,32,77,80]. Naime, metode su bazirane na regresionim proračunima, iz rezultata eksperimenata sprovedenih na višim temperaturama, načelno iznad tačke topljenja stabilizatora [33,34]. Tada su i drugi stabilizatori u tečnoj fazi, pa je njihova migracija olakšana. Stabilizatori su daleko efikasniji u tečnoj fazi (možda čak i mogu pokazati svojstva primarnog stabilizatora), međutim, ispod granice tečne i čvrste faze, tj. u čvrstoj fazi, stabilizirajući učinak se drastično smanjuje. To je uzrok razlika između svih ranijih proračuna životnog veka i vrednosti utvrđenih u praksi.

10.2. ISTRAŽIVANJE MIGRACIONIH PROCESA U BARUTNOM PUNJENJU I NJIHOV UTICAJ NA KVALITET MINOBACAČKE MUNICIJE

Statička, fizičko-hemijska i balistička ispitivanja [133] su vršena na uzorcima baruta kojima se laborišu dopunska barutna punjenja minobacačkih mina kalibra 60, 82 i 120 mm. Ispitivanja su obuhvatila periodična merenja gubitka barutne mase i osnovnih balističkih parametara, ispitivanje kompatibilnosti baruta i celuloidnih školjki, te utvrđivanje hemijske stabilnosti tretiranih baruta. Ispitivanja su inicirana pojavom pada početnih brzina na prijemnim poligonskim ispitivanjima minobacačke municije i potrebom da se potvrdi odnosno opovrgne pretpostavka da je pad kvaliteta laborisanog baruta uzrokovan gubitkom barutne mase, odnosno isparavanjem nitroglicerina i razgradnjom nitroceluloze.

Izrada programa ispitivanja, priprema uzoraka baruta, municije i ambalaže

Program ispitivanja, koji je usaglašen sa proizvođačem baruta i minobacačkih mina, izradio je Vojnotehnički institut Ministarstva odbrane. Program obuhvata kompleksna ispitivanja, koja se odnose na:

- statička ispitivanja dopunskih barutnih punjenja sa mina iz serijske proizvodnje,
- laboraciju novih dopunskih barutnih punjenja radi višemesečnog odležavanja,
- fizičko-hemijska ispitivanja etaloniranih barutnih punjenja, barutnih punjenja uzetih iz uskladištenih mina i barutnih punjenja koja su odležala 3 i 6 meseci,
- ispitivanje kompatibilnosti baruta i celuloidnih školjki
- balistička ispitivanja municije iz serijske proizvodnje i municije nakon odležavanja u originalnoj i hermetičnoj ambalaži,
- merenje vibracija postolja minobacača sa meke i tvrde podloge,
- merenje pritiska barutnih gasova u barutnoj komori,

Priprema municije, uzoraka baruta i ambalaže za odležavanje barutnih punjenja, kao i sva statička ispitivanja, realizovana su u pogonima namenske industrije Srbije. U Tehničkom opitnom centru su realizovana balistička ispitivanja i merenja vibracija minobacača, dok su u Vojnotehničkom institutu i Tehničkom remontnom zavodu Kragujevac izvršena fizičko-hemijska ispitivanja, koja su obuhvatila ispitivanja kompatibilnosti baruta i celuloidnih školjki, ispitivanje hemijske stabilnosti baruta i ispitivanje sadržaja nitroglicerina u celuloidnim školjkama i elementima pakovanja minobacačke municije.

Tabela 10.5. Pregled ispitivanih uzoraka baruta

KARAKTERISTIKE BARUTA	OZNAKA UZORKA						
	„A“		„B“		„C“	„D“	
	„A1“	„A2“	„B1“	„B2“		„D1“	„D2“
Vrsta	NGB-051		EI-021		NGB-021	NGB-261	
Dopunsko punjenja za minu kalibra	60mm		82mm		82mm	120mm	
Starost (godina)	25	0	16	0,5	4	5	2
Masa pri laboraciji (gr)	4,70	4,30	14,70	14,50	13,40	76,8	75,8

Kod baruta oznake „A“, „B“ i „D“ uzeta su po dva uzorka različite starosti i početne laborisane mase.

U tabeli 10.6. dat je početni hemijski sastav svakog ispitivanog uzorka baruta:

Tabela 10.6. Početni hemijski sastav ispitivanih uzoraka baruta

Onaka uzorka baruta	POČETNI HEMIJSKI SASTAV (mas %)	
„A“	Nitroceluloza	57.50±2.00
	Nitroglicerin	40.50±1.50
	Centralit 1	1.70±0.20
	Vazelin	0.30±0.20
	Grafit	max 0.20
	Ispaljive materije	max 0.50
	Vlaga	max 0.50
„B“	Nitroceluloza	max 84.75
	Nitroglicerin	15.00±2.00
	Difenilamin	1.20±0.30
	Dibutilftalat	max 1.5
	Grafit	max 0.30
	Ispaljive materije i vlaga	1.0±0.25
„C“	Nitroceluloza	57.50±2.00
	Nitroglicerin	40.50±1.50
	Centralit 1	1.70±0.20
	Vazelin	0.30±0.20
	Grafit	max 0.20
	Ispaljive materije	max 0.50
	Vlaga	max 0.50
„D“	Nitroceluloza	58.00±2.00
	Nitroglicerin	40.00±1.50
	Centralit 1	1.70±0.20
	Vazelin	0.30±0.20
	Grafit	max 0.20
	Ispaljive materije	max 0.50
	Vlaga	max 0.50

Svi uzorci baruta za ispitivanje su pripremljeni u celuloidnim kontejnerima, koji predstavljaju primarnu ambalažu za barut iz dopunskog barutnog punjenja.



a)



b)

Slika 10.18. Celuloidni kontejner sa barutom, zasebno (a) i na mini (b)

10.2.1 Rezultati ispitivanja i diskusija

10.2.1.1. Statička ispitivanja

Pod pretpostavkom da se gubici barutne mase dešavaju usled migracionih procesa nitroglicerina u celuloidne školjke, kartonsku oblogu minobacačke kutije i slobodan prostor minobacačke kutije, predviđeno je da se, u dužem vremenskom periodu, prati maseni gubitak barutnih punjenja smeštenih u:

- a) originalnu kartonsku ambalažu (municija iz serijske proizvodnje)



Slika 10.19. Mine za minobacače sa dopunskim punjenjima u kartonskoj ambalaži i drvenom sanduku

- b) hermetične metalne kutije (privremeno upotrebljeni metalni kontejneri od barutnog punjenja municije 155mm)



Slika 10.20. Mina za minobacač sa dopunskim punjenjima u metalnom kontejneru

- c) hermetična polivinilska pakovanja



Slika 10.21. Dopunska barutna punjenja u celuloidnom kontejneru i hermetičnom polivinilskom pakovanju

d) hermetične metalne kutije sa slobodnom zapreminom, koja je jednaka slobodnoj zapremini originalnog pakovanja.

Kod municije iz serijske proizvodnje, uzete iz dva različita magacina, vršena je provera mase baruta u celuloidnim školjkama (dopunsko barutno punjenje) i utvrđivanje masenih gubitaka poređenjem sa masom baruta laborisanom za prijemna ispitivanja.

Tabela 10.7. Izmerene vrednosti mase baruta u dopunskim barutnim punjenjima, maseni gubici

Red.broj dop.punjenja	IZMERENA MASA UZORAKA BARUTA (g)						
	"A"		"B"		"C"	"D"	
	A1	A2	B1	B2	C	D1	D2
1.	4,40	4,26	14,63	14,47	12,80	75,75	74,98
2.	4,34	4,26	14,64	14,49	12,96	75,79	74,96
3.	4,39	4,27	14,64	14,47	12,88	75,70	74,99
4.	4,41	4,26	14,67	14,45	12,89	75,75	74,95
5.	4,32	4,26	14,65	14,48	12,92	75,79	74,97
6.	4,41	4,26	14,60	14,46	12,92	75,71	74,94
Srednja vrednost	4,38	4,26	14,64	14,47	12,90	75,75	74,97
Gubitak mase baruta ($m_{\text{blaborisano}} - m_{\text{bsr}}$)	0,32	0,04	0,06	0,02	0,50	1,05	0,83
Gubitak mase baruta ($m_{\text{blaborisano}} - m_{\text{bsr}} \times 100 / m_{\text{blaborisano}}$) (%)	7,30	0,94	0,41	0,18	3,70	1,37	1,10

Evidentna je velika razlika u gubicima masa baruta kod dopunskih punjenja različitih starosti. Kod baruta novije proizvodnje nitroglicerina i nije imao vremena za intenzivniju migraciju, dok je kod druge vrste, kod starijeg baruta, značajan gubitak mase, posledica starosti te municije.

Merenjem masenih gubitaka kod barutnih punjenja municije kalibra 82 mm obuhvaćene su dve vrste baruta, EI baruti - ekstrudovani impregnirani (Extrudet Impregnated) i nitroglicerinski barut (NGB) balistit, različitih godina starosti. Budući da EI barut sadrži znatno manji procenat početnog sadržaja nitroglicerina od NGB baruta, očekivani su dobijeni znatno manji maseni gubici kod te vrste baruta.

Procentualni gubici barutne mase posle dvogodišnjeg skladištenja i posle petogodišnjeg skladištenja, ukazuju na to da je gradijent gubitaka znatno veći u početnom periodu, a da kasnije dolazi do relativne stabilizacije migracionih procesa.

Kod barutnih punjenja municije kalibra 120 mm vršena su i premeravanja masenih gubitaka ETALON barutnih punjenja i to nakon dve godine od dana laboracije.

U narednoj tabeli dat je pregled ovih rezultata.

Tabela 10.8. Maseni gubici kod etalon dopunskih barutnih punjenja municije kalibra 120 mm.

ETALON DOPUNSKO PUNJENJE MINE 120 mm, barut NGB-261					
Masa baruta pri laboraciji – 75,8 g					
Starost baruta – 2 godine					
1.	74,83 g	8.	74,89 g	15.	74,81 g
2.	74,92 g	9.	74,82 g	16.	74,85 g
3.	74,84 g	10.	74,85 g	17.	74,83 g
4.	74,85 g	11.	74,87 g	18.	74,89 g
5.	74,82 g	12.	74,91 g	19.	74,87 g
6.	74,80 g	13.	74,84 g	20.	74,88 g
7.	74,85 g	14.	74,80 g	21.	74,91 g
Srednja vrednost					74,85 g
Gubitak mase baruta ($m_{\text{blaborisano}} - m_{\text{bsr}}$)					0,95 g
Gubitak mase baruta ($m_{\text{blaborisano}} - m_{\text{bsr}}$)					1,25 %

Dobijena vrednost gubitka barutne mase, od 1,25 %, kod etalon barutnog punjenja, u potpunoj je saglasnosti sa gubitkom od 1,10 % gubitaka kod baruta iste vrste, koji potiče iz municije skladištene dve godine, odnosno sa gubitkom od 1,37 %, koji potiče iz municije skladištene pet godina (podaci za uzorke baruta „D1“ i „D2“ iz tabele broj 10.7.).

Premeravanjem mase baruta nakon tri i šest meseci odležavanja u različitom okruženju - originalna kartonska kutija (a), hermetične metalne kutije (b), hermetična polivinilska pakovanja (c), hermetične metalne kutije sa slobodnom zapreminom (d), utvrđuje se udeo migracije nitroglicerina u svako od tri migraciona odredišta (školjka, obloga minobacačke kutije, slobodan prostor kutije), i to na sledeći način:

$m_{\text{baruta (pri laboraciji)}} - m_{\text{baruta (a)}} \rightarrow$ ukupna masa migriranog nitroglicerina

$m_{\text{baruta (pri laboraciji)}} - m_{\text{baruta (c)}} \rightarrow$ masa migriranog nitroglicerina u
celuloidne školjke

$m_{\text{baruta (a)}} - m_{\text{baruta (b)}} \rightarrow$ masa migriranog nitroglicerina u kartonsku kutiju

$m_{\text{baruta (c)}} - m_{\text{baruta (b)}} \rightarrow$ masa migriranog nitroglicerina u slobodan prostor
minobacačke kutije

$m_{\text{baruta (pri laboraciji)}} - m_{\text{baruta (d)}} \rightarrow$ masa migriranog nitroglicerina u slobodan
prostor minobacačke kutije.

U narednoj tabeli date su izmerene srednje vrednosti mase baruta u dopunskim barutnim punjenjima nakon odležavanja, kao i maseni gubici u gramima i procentima.

Tabela 10.9. Izmerene vrednosti mase baruta u dopunskim barutnim punjenjima nakon odležavanja, maseni gubici

Lokacija odležavanja	Period odležavanja (dana)	Oznaka baruta	Srednja vrednost (g)	Gubitak mase baruta (g)	Gubitak mase baruta (%)
Hermetična metalna kutija	90	A2	4,245	0,055	1,279
	180		4,220	0,080	1,860
	90	C	13,287	0,113	0,843
	180		13,250	0,150	1,119
	90	D2	75,622	0,178	0,235
	180		75,590	0,219	0,277
Originalna kartonska kutija	90	A2	4,225	0,075	1,744
	180		4,218	0,082	1,907
	90	C	13,251	0,149	1,112
	180		13,231	0,169	1,261
	90	D2	75,590	0,210	0,277
	180		75,570	0,230	0,303
Hermetična polivinilska pakovanja	90	A2			
	180		4,246	0,054	1,256
	90	C			
	180		13,249	0,151	1,127
	90	D2	75,576	0,224	0,296
	180		75,256	0,544	0,718

Rezultati pokazuju da, pored starosti baruta, na intenzitete migracije nitroglicerina, utiče i poroznost materijala, u kojem je barut smešten tokom odležavanja. Tako kartonska kutija i polivinilsko pakovanje, kao porozniji materijali, lakše dozvoljavaju kretanje nitroglicerina, u odnosu na hermetičnu metalnu kutiju.

Procentualni gubitak mase baruta po kvartalima odležavanja i prema odredištima migracije nitroglicerina, prikazani su u sledećoj tabeli:

Tabela 10.10. Procentualni gubitak mase baruta po kvartalima i usled migracije nitroglicerina u različita odredišta

Uzorak baruta	Lokacija odležavanja	Procentualni gubitak mase baruta po kvartalima		Procentualni gubitak mase baruta usled migracije nitroglicerina u		
		I	II	celuloidne kontejnere	slobodan prostor minobacačke kutije	oblogu minobacačke kutije
A2	Hermetična metalna kutija	68,8	31,2	65,8	31,7	2,5
	Originalna kartonska kutija	91,5	8,5			
C	Hermetična metalna kutija	75,3	24,7	89,4	0	10,6
	Originalna kartonska kutija	88,2	11,8			
D2	Hermetična metalna kutija	81,3	18,7			
	Originalna kartonska kutija	91,3	8,7			

Značajno intenzivniji proces migracije je u početnom periodu, pogotovo kod dopunskih barutnih punjenja smeštenih u originalnu ambalažu.

Gubici mase baruta predstavljaju masu migriranog nitroglicerina u celuloidne školjke, slobodan prostor minobacačke kutije i u kartonsku oblogu minobacačke kutije. Dati podaci pokazuju da najveći deo nitroglicerina migrira u celuloidne školjke.

Međutim, merenja su pokazala i neke nelogičnosti. Tako je kod uzorka baruta za dopunsko punjenje 82 mm sasvim razumljiv visok procenat migracije nitroglicerina u celuloidne školjke, ali je nejasno zašto rezultat merenja pokazuje odsustvo migracije nitroglicerina u slobodan prostor minobacačke kutije, ma koliko da je on mali. Isto tako, za razliku od rezultata dobijenih sa barutnim punjenjem za municiju nižih kalibara, u slučaju kalibra 120mm dobijeni rezultati migriranog nitroglicerina u celuloidne školjke, slobodni prostor minobacačke kutije i oblogu minobacačke kutije su ipak drugačiji i nelogičniji. Tako, na primer, proizilazi da je masa migriranog nitroglicerina u celuloidne školjke veća od mase migriranog nitroglicerina u celuloidne školjke i u slobodan prostor

minobacačke kutije, kao i od mase migriranog nitroglicerina u celuloidne školjke, slobodan prostor minobacačke kutije i oblogu minobacačke kutije.

Ipak, bez obzira na ovu nelogičnost, evidentno je da su kod municija bilo kog kalibra migracioni procesi nitroglicerina najintenzivniji u prvim periodima skladištenja, kao i to da nitroglicerina ubedljivo najintenzivnije migrira u celuloidne školjke.

10.2.1.2. Fizičko-hemijska ispitivanja

Fizičko-hemijska ispitivanja su obuhvatila ispitivanja kompatibilnosti baruta i odgovarajućih celuloidnih školjki, ispitivanja stabilnosti baruta, fizičko-hemijska ispitivanja baruta NGB-261 (pripremljen za laboraciju i nakon dve godine odležavanja u celuloidnim školjkama) i ispitivanja u cilju utvrđivanja intenziteta migracije nitroglicerina u kartonsku oblogu minobacačkih kutija.

10.2.1.3. Ispitivanje kompatibilnosti baruta i celuloidnih školjki

U Vojnotehničkom institutu je izvršeno ispitivanje kompatibilnosti baruta NGB-051, NGB-021, NGB-261 i odgovarajućih celuloidnih školjki. Ispitivanje je vršeno metodom mikrokalorimetrije, grejanjem 456 sati (19 dana) na temperaturi od 75 °C, na mikrokalorimetru LKB 2277, Bio Activity Monitor, prema odredbama standarda STANAG 4147 [78]. Metoda se zasniva na merenju oslobođene toplote, nastale hemijskom reakcijom ili dekompozicijom materijala na konstantnoj temperaturi, u funkciji vremena. Oslobođena toplota, u funkciji vremena, smeše energetskog materijala (baruta) i test materijala (celuloidne školjke), poredi se sa referentnom vrednošću, koja predstavlja sumu oslobođenih toplota ovih materijala kada se zagrevaju posebno.

Na osnovu rezultata merenja određena je oslobođena energija po jedinici mase (vremenski integrisana oslobođena toplota) za barut, celuloidnu školjku i njihovu mešavinu.

Relativna kompatibilnost [D] se računa prema sledećem obrascu:

$$D = \frac{2 \times M}{E + C} \quad (37)$$

gde je: M – oslobođena energija mešavine, J/g ;

E – oslobođena energija energetskog materijala (baruta tj. DRG), J/g ;

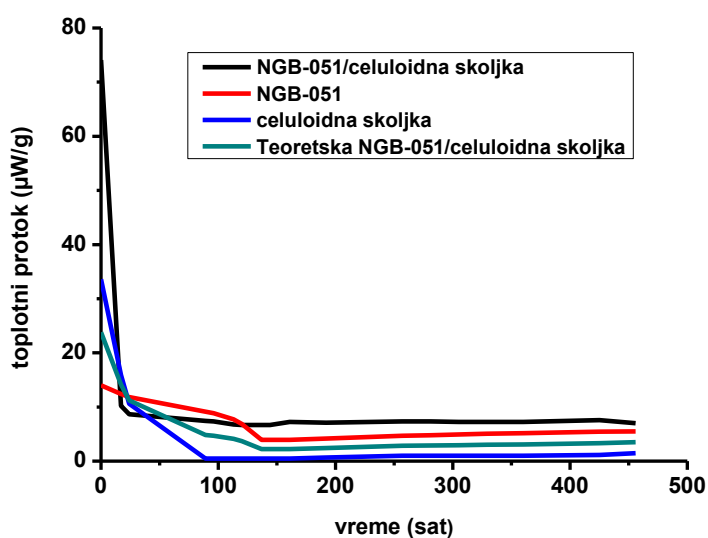
C –oslobođena energija test materijala (polimera), J/g .

Ako je $D < 2$ mešavina se smatra kompatibilnom;
 $D > 3$ mešavina se smatra nekompatibilnom;
 $2 < D < 3$ mešavina se smatra „umereno” nekompatibilnom [78].

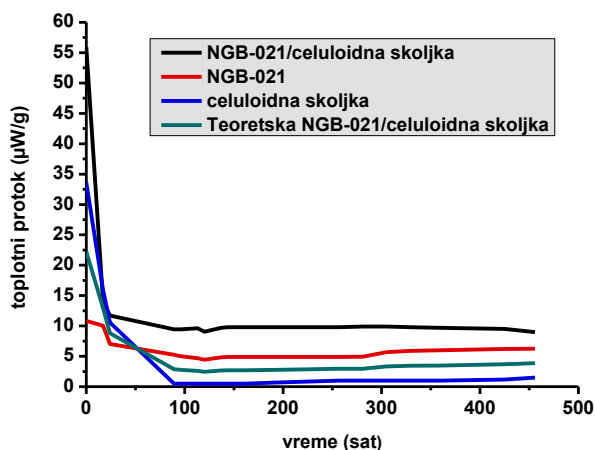
Za mešavinu NGB-051/celuloidna školjka vrednost relativne kompatibilnosti iznosi 1,94, tj mešavina se smatra kompatibilnom.

Za mešavine NGB-021/celuloidna školjka i NGB-261/celuloidna školjka, vrednosti relativne kompatibilnosti iznose 2,59 i 2,15 respektivno. Ove vrednosti ukazuju da se radi o tzv „umerenoj” nekompatibilnosti i da je potrebno sprovesti i druge metode određivanja kompatibilnosti.

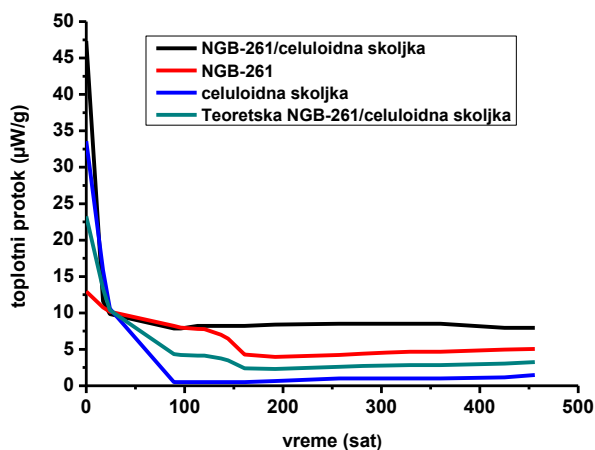
Primenom programa *Origin*, izvršena je obrada rezultata pojedinačnih merenja oslobođenje toplote, odnosno toplotnog protoka za energetske materijale (barute), celuloidne školjke i njihove mešavine, kao i proračun teoretskih krivih, koje su prikazane na narednim slikama:



Slika 10.22. Krive toplotnog protoka komponenti i mešavine NGB-051/celuloidna školjka



Slika 10.23: Krive toplotnog protoka komponenti i mešavine NGB-021/celuloidna školjka



Slika 10.24. Krive toplotnog protoka komponenti i mešavine NGB-261/celuloidna školjka

10.2.1.4. Ispitivanje hemijske stabilnosti baruta

Metodom mikrokolorimetrije, na mikrokolorimetru TAM III, u Tehničkom remontnom zavodu Kragujevac, pokazano je da su svi uzorci baruta hemijski stabilni, jer u potpunosti zadovoljavaju kriterijum po standardu STANAG 4582 [77], tj. na temperaturi od 75 °C, u periodu od 456 sati grejanja, oslobođeni toplotni protok ne premašuje granicu od 63,1 μW/g. To ukazuje da je uočena nekompatibilnost posledica međusobne interakcije energetskog i test materijala, a ne eventualne hemijske nestabilnosti samog baruta.

10.2.1.5. Fizičko-hemijska ispitivanja etalon baruta NGB-261

Barut NGB-261, koji se koristi za laboraciju dopunskih punjenja minobacačke municije kalibra 120 mm, pogodan je za ispitivanje fizičko-hemijskih karakteristika minobacačkih baruta tokom period skladištenja, budući da je ovaj barut laborisan u ETALON barutna punjenja. Od trenutka laboracije etalon barutna punjenja su „odležala” pune dve godine.

Rezultati fizičko-hemijskih ispitivanja ovog baruta u trenutku laboracije i posle dvogodišnjeg „odležavanja”, dobijeni u laboratoriji proizvođača baruta, pokazali su da barut i posle dve godine zadovoljava sve zahteve standarda SORS 1224/94 u pogledu hemijskog sastava, fizičko-hemijskih svojstava i hemijske stabilnosti. U pogledu zahtevanog procentualnog sadržaja nitroglicerina uočeno je odstupanje (zahtevana vrednost prema standardu SORS 1224/94 iznosi $40,00 \pm 1,50$ mas.%, a dobijena je vrednost od 37,49 mas.%) . Takođe je uočena i manji pad toplotnog potencijala (zahtevana vrednost iznosi 4899 ± 84 J/g, a dobijena je vrednost od 4723 J/g). U barutu je registrovano prisustvo kamfora, komponente celuloidne školjke (u količini od 0,5 mas%), što je dokaz da je tokom odležavanja, pored migracije nitroglicerina, bilo i migracionih procesa pomenutog plastifikatora u suprotnom smeru, tj u barutnu masu. Nesporna je činjenica da, posle čak i kraćeg vremena odležavanja, procentualni udeo nitroglicerina, s obzirom na njegovu prirodu migracije, ne može da zadovolji kriterijum, koji važi u trenutku proizvodnje i laboracije baruta.

10.2.1.6. Fizičko-hemijska ispitivanja baruta, školjki i elemenata pakovanja

Ispitivanja sadržaja nitroglicerina u celuloidnim školjkama i elementima pakovanja minobacačke municije realizovano je u Tehničkom remontnom zavodu Kragujevac, primenom metode tačne hromatografije, na aparatu Waters Alliance 2695/2996. Dobijeni rezultati potiču od ispitivanja većeg broja uzoraka baruta i elemenata pakovanja.

Ispitivani elementi pakovanja su starijeg datuma, dok su celuloidne školjke uzete od „etalon” punjenja, koje je bilo na odležavanju tokom dve godine. Utvrđena je nedostajuća masa nitroglicerina u barutu, u količini od 3,82 grama. U relativno malim koncentracijama, skoro zanemarljivim (0,47% od ukupne početne mase) nitroglicerina je pronađen u svim materijalima, sa kojima je barut bio u kontaktu. Nedostajuća masa nitroglicerina, jednim manjim delom se nalazi u slobodnom prostoru minobacačke kutije, a većim delom je, najverovatnije, posledica razgradnje samog nitroglicerina, zbog čega upravo i dolazi do izvesne degradacije balističkih karakteristika minobacačke municije tokom perioda skladištenja. Na osnovu izvršenih ispitivanja, sasvim je sigurno da pakovanje minobacačke municije nije uzrok balističke degradacije barutnih punjenja.

10.2.1.7. Balistička ispitivanja, merenje vibracija postolja minobacača i merenje pritiska barutnih gasova

Bez obzira na to što su rezultati i statičkih i fizičko-hemijskih ispitivanja izuzetno značajni za ocenu migracionih karakteristika baruta, pravi sud o njihovom uticaju na kvalitet minobacačke municije tokom perioda skladištenja, može se doneti tek posle realizovanih balističkih ispitivanja.

Ispitivanja su realizovana u Tehničkom opitnom centru, prema utvrđenom Programu ispitivanja. Programom je predviđeno da se, ispaljivanjem minobacačke municije 120 mm, vrši merenje početne brzine (v_0) i maksimalnog pritiska barutnih gasova (P_m). Pored toga, izvršena su merenja vibracija postolja minobacača 120 mm M74 sa meke i tvrde podloge, kako bi se utvrdio uticaj podloge na degradaciju balističkih karakteristika minobacačke municije.

Tabela 10.11. Pregled rezultata balističkih ispitivanja baruta za municiju 120 mm

R.br.	Predmet ispitivanja balističkih karakteristika	Početna brzina v_0 (m/s)	Rasturanje početne brzine r_{v0}	Pritisak barutnih gasova P_m (bar)	Napomena
1.	Etalon dopunska barutna punjenja	320,6	0,51	782	Barut oznake NGB-261 MBL 1234
2.	Etalon dopunska barutna punjenja nakon dve godine od laboracije	319,8	0,49	767	
3.	Barut iz originalnih proizvođačkih kanti (sa tvrde podloge)	321,5	0,82	789	
4.	Barut iz originalnih proizvođačkih kanti (sa meke podloge)	317,3	0,92	789	
5.	Barut u originalnoj ambalaži, nakon šestomesečnog odležavanja	320,6	0,85	778	
6.	Barut u hermetičnoj ambalaži, nakon šestomesečnog odležavanja	320,0	0,80	776	
7.	Barut iz municije 120mm, serijska proizvodnja, starost 6 god.	323,5	0,41	797	Barut oznake NGB-261 MBL 0927
8.	Barut iz municije 120mm, serijska proizvodnja, 21 god.	321,8	0,82	828	Barut oznake NGB-261 MBL 9409

Iako se dobijene vrednosti balističkih parametara nalaze u granicama, koje definiše propis o kvalitetu proizvoda PKP 6699/11 ($V_0 = 322 \pm 3$ m/s; $r_{v0} \leq 1,5$ m/s; $P_m \leq 940$ bar), rezultati balističkih ispitivanja nedvosmisleno pokazuju da je došlo do određenog stepena degradacije baruta, odnosno pada balističkih karakteristika. To uslovljava potrebu razmatranja kriterijumima za ocenu kvaliteta uskladištene minobacačke municije, koji zapravo ne postoje. Iako nije nepoznata činjenica da kod baruta tipa balistiti dolazi do degradacije baruta usled migracije nitroglicerina, niti maseni intenzitet tih migracija, niti balistički gubici usled tih procesa nisu ni u literaturi ni u odgovarajućoj dokumentaciji precizirani. To, naravno, ne znači da su ti procesi, po svom intenzitetu, proizvoljno dozvoljeni, pa kao takvi i balistički prihvatljivi.

Dozvoljeni stepen balističkih gubitaka može biti sasvim precizno definisan, jer, koliki god da je period skladištenja, balističke karakteristike municije moraju biti u granicama definisanim u propisima o kvalitetu proizvoda. S druge strane, ukoliko je odstupanje brzine manje od polovine dozvoljenog odstupanja, municija je sasvim pouzdana u pogledu vrednosti balističkih karakteristika i posle perioda maksimalno dozvoljenog vremena skladištenja. A ovaj je uslov zadovoljen kod svih ispitivanih grupa barutnih punjenja.

Rezultati pojedinih grupa iz Pregleda ukazuju i na sledeće karakteristike ispitivane municije, odnosno barutnih punjenja:

- U pogledu balističkih karakteristika, municija iz serijske proizvodnje, starijih godišta je visokokvalitetna.

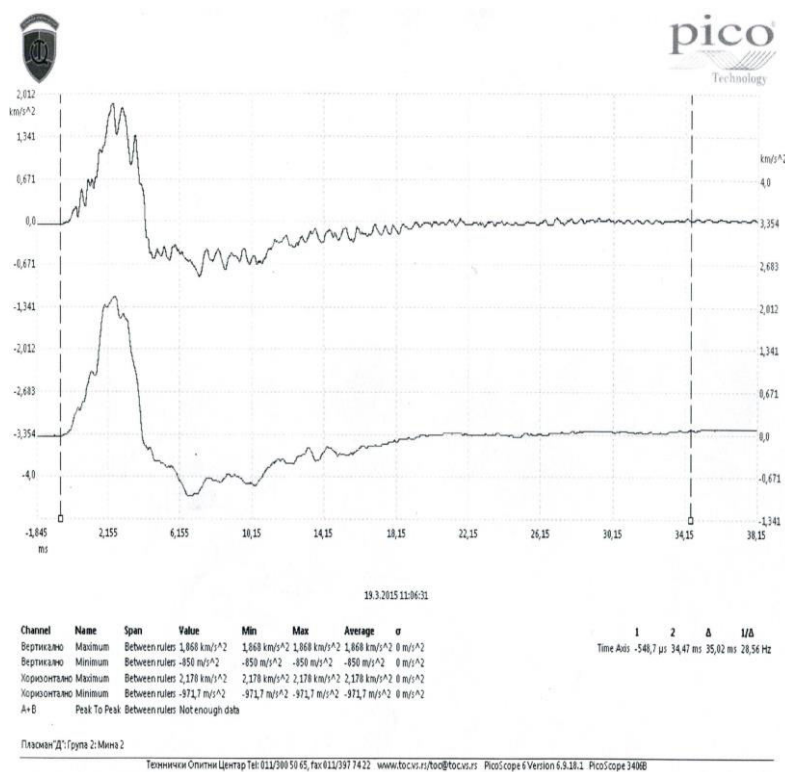
- Balistički gubici usled migracije nitroglicerina u elemente pakovanja nisu registrovani.

- Veće vrednosti brzina kod municije laborisane barutom iz originalnih kanti neposredno pre opita sasvim su logične s obzirom da nikakave migracije nitroglicerina i nije moglo biti.

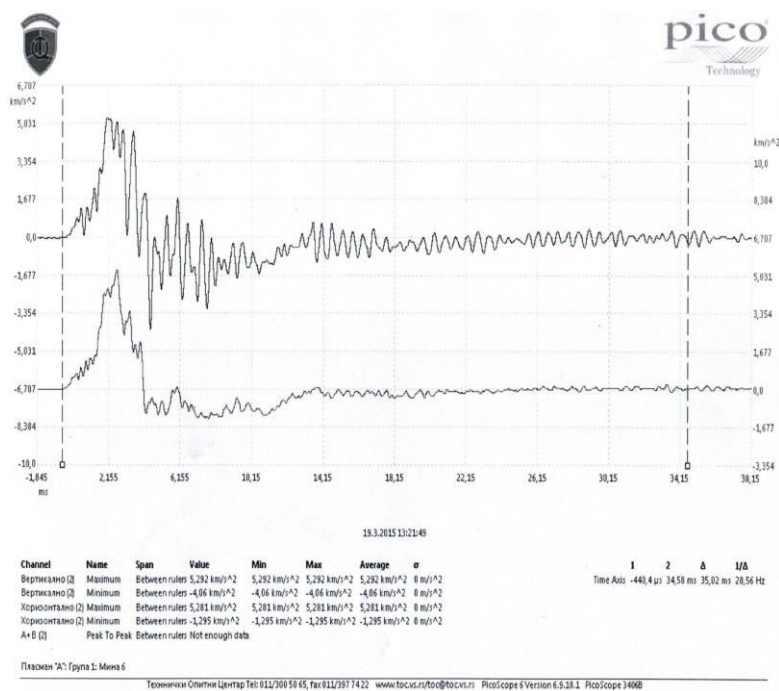
Barut, kojim je vršeno gađanje sa meke, peščane podloge, dao je vrednost početne brzine za 4,2 m/s manju od propisane. Ovaj podatak je od izuzetnog značaja, jer nikada ranije nije utvrđena egzaktna vrednost degradacije balističkih performansi minobacačke municije pri gađanju sa podloga različitih karakteristika. Naime, pri gađanju sa minobacačkom municijom sa „mekše” podloge, deo energije, koja bi trebalo da bude saopštena projektilu, apsorbuje tlo sa kojeg se gađa. Ova apsorpcija je jasno vidljiva na snimljenim vibracijama, koje su znatno izraženije pri gađanju sa „mekše” podloge. Ovi gubici mogu biti toliki da balističke karakteristike municije, po kriterijumu brzine, padnu ispod zahtevanih vrednosti. To vrlo pouzdano ilustruju obavljene opite: sa „tvrde”

(zemljane) podloge brzina je bila 321,5 m/s, dok je pri gađanju sa istovetnom municijom sa „meke”(peščane) podloge brzina bila 317,3 m/s.

Na sledećim slikama prikazan je snimak vibracija postolja minobacača 120 mm M74 pri gađanju sa istovetnim minama, sa različitim podloga.

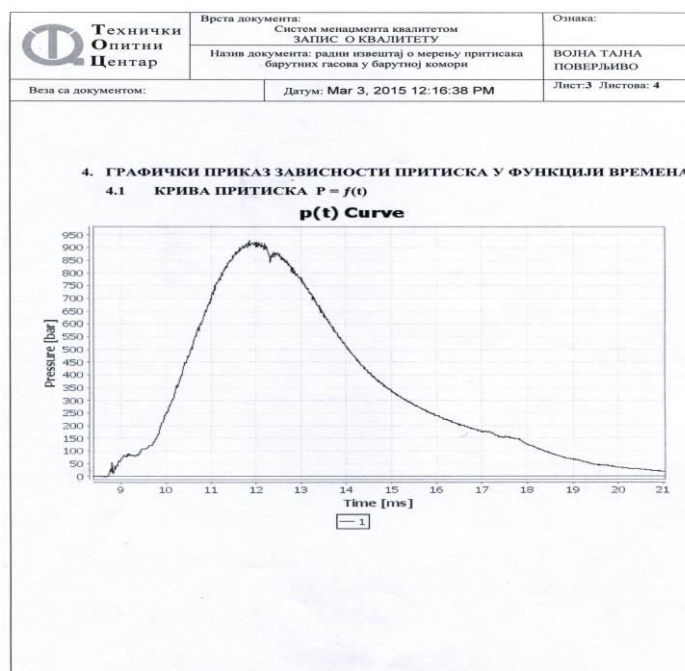


Slika 10.25. Vibracije postolja minobacača gađanjem sa tvrde podloge



Slika 10.26. Vibracije postolja minobacača gađanjem sa meke podloge

Pomoću piezo davača IPG (Interal Pressure Gauges), snimljeni su tokovi krivih pritisaka tokom perioda pripaljivanja i sagorevanja barutnog punjenja u barutnoj komori. Tokovi krivih pokazuju potpunu pravilnost unutrašnje-balističkog procesa, što govori u prilog tome da konceptualno rešenje barutnog punjenja ne može biti uzrok eventualnog odstupanja balističkih karakteristika.



Slika 10.27. Kriva pritiska pripaljivanja i sagorevanja barutnog punjenja u barutnoj komori

Kod minobacačke municije, čija su dopunska punjenja laborisana barutima tipa „balistiti“, tokom skladištenja dolazi do migracije nitroglicerina iz barutne mase, većinom u celuloidne školjke, a manjim delom u elemente kartonske kutije, u koju je municija upakovana. Pored migracije nitroglicerina iz barutne mase, u manjem obimu dolazi i do migracije plastifikatora (kamfor) iz celuloidnih školjki u barutnu masu. Oba ova procesa dovode u izvesnoj meri do opadanja balističkih karakteristika minobacačke municije.

Radi smanjenja intenziteta migracije nitroglicerina i gubitka barutne mase, laboraciju dopunskih barutnih punjenja kod savremene minobacačke municije potrebno je vršiti vrstama baruta, čiji početni sastav ima znatno manju količinu nitroglicerina. Pored već osvojene proizvodnje baruta tipa EI (extruded impregnated) kod domaćeg proizvođača, neophodno je razvijati nove vrste baruta, koje u svom sastavu uopšte nemaju nitroglicerina. Time će se, u uslovima postojećih i budućih temperaturnih izazova, preventivno uticati na sprečavanje nastanka negativnih pojava u barutnoj masi, koje mogu ugroziti kvalitet municije tokom skladištenja i upotrebe. Rezultati početnih istraživanja poznatih svetskih proizvođača baruta i municije ukazuju na sve izvesniju

upotrebu baruta niske osetljivosti (ECL- Extruded Composite Low Sensitivity), u kojima je nitroglicerina u potpunosti zamenjen nitraminom, najčešće heksogenom (RDX) ili oktogenom (HMX). U odnosu na barute tipa balistiti i EI, kod ovih baruta nema promena tokom skladištenja, ne prouzrokuju promenu početne brzine kod municije i imaju vrlo povoljnu termičku, hemijsku i balističku stabilnost.

Prilikom laboracije dopunskih barutnih punjenja kod minobacačke municije, tokom određivanja mase baruta tipa „balistiti“, potrebno je izvršiti korekciju mase barutnog punjenja, zbog utvrđene migracije nitroglicerina tokom skladištenja. Korekcijom mase, u količini koja je iskustveno poznata proizvođaču baruta (0,5 g po školjki za municiju kalibra 120 mm, 0,3 g po školjki za municiju kalibra 82 mm, i 0,15 g po školjki za municiju kalibra 60 mm) biće sačuvane propisane zahtevane balističke karakteristike municije.

Zbog dokazanog uticaja vrste podloge (meka, odnosno tvrda) na rezultate merenja balističkih karakteristika minobacačke municije, poželjno je da proizvođači municije obrate posebnu pažnju na proceduru predaje municije krajnjim korisnicima.

Određivanje mase barutnog punjenja i nakon toga ispaljivanje municije, vršiti sa adekvatne podloge (zemlja, pesak i sl.), čije su karakteristike najbližnje onima koje će koristiti krajnji korisnik prilikom upotrebe municije.

10.3. VERIFIKACIJA KVALITETA RECIKLIRANIH EKSPLOZIVNIH SASTAVA NA BAZI TNT I NITRAMINA

Predmet ispitivanja je eksploziv TH-5, koji predstavlja reciklirani trinitrotoluen (TNT) sa maksimalnih 5 mas.% heksogena (RDX) i inertnih materija (vosak, stearinska kiselina i dr.). Eksploziv potiče iz eksplozivnih sastava na bazi TNT i nitramina (heksolit, heksotol, kompozicija B, trokomponentna eksplozivna smeša TNT/heksogen/flegmatizator i dr.), dobijenih delaboracijom neperspektivnih i suvišnih ubojnih sredstava, te njihovom preradom u Kompaniji „Prva iskra-namenska“ Barič, prema razvijenom i propisanom tehnološkom postupku.

U okviru verifikacije kvaliteta eksploziva TH-5, u laboratorijama Sektora za materijale i zaštitu Vojnotehničkog instituta ispitana su dva uzorka eksploziva TH-5, sa različitim udelom heksogena:

- proizvodna serija 12016: TNT - 94,95 mas.% i RDX - 5,05 mas.%;
- proizvodna serija 12033: TNT - 97,70 mas.% i RDX - 2,30 mas.%.

Izvršeno je uporedno ispitivanje fizičko-hemijskih i termohemijskih karakteristika recikliranog eksploziva TH-5 i eksploziva TNT, koji odgovara zahtevima standarda odbrane SORS 1133 [134]. Ispitana je mogućnost presovanja i livenja recikliranog eksploziva TH-5 (serija 12016). Tehnologijom livenja izrađeni su eksperimentalni uzorci TH-5 i TNT. Određena je gustina liva i brzina detonacije eksplozivnih uzoraka. Određena je osetljivost granuliranih uzoraka TH-5 i TNT na trenje i ispitana kompresibilnost na hidrauličnoj presi, postupkom presovanja "na hladno". Dati su rezultati eksperimentalno određene brzine detonacije presovanih eksploziva u funkciji gustine.

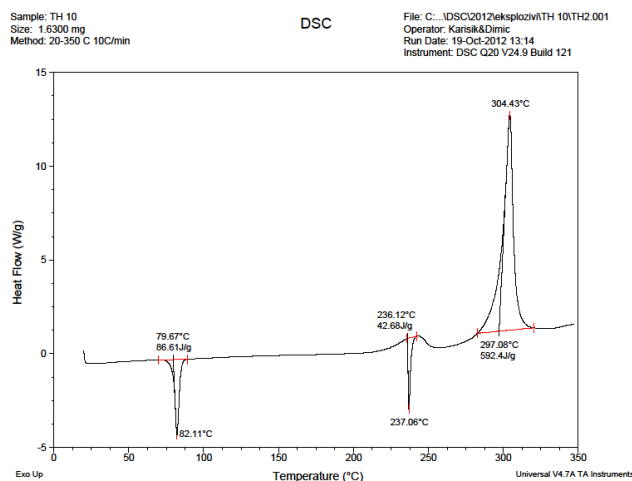
10.3.1. Rezultati i diskusija

10.3.1.1. Ispitivanje hemijskog sastava i termijskih karakteristika uzoraka TH-5 i uzorka TNT

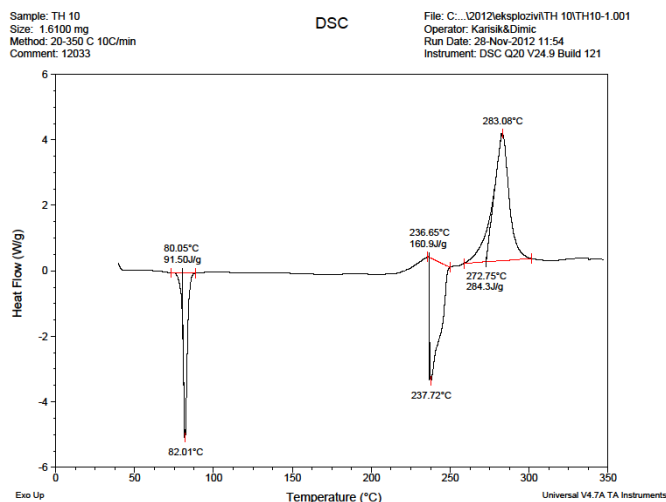
Određivanje termijskih karakteristika dva uzorka TH-5 i uzorka TNT vršeno je na diferencijalnom skenirajućem kalorimetru, DSC Q20, u temperaturnom opsegu ispitivanja od 20 °S do 350 °S, brzinom grejanja 10 °S/min.

Identifikacija uzorka TH-5 i izdvojenih komponenata iz TH-5 vršena je pomoću infracrvenog spektrofotometra RE 783, u opsegu talasnih dužina od 4000 cm⁻¹ do 200 cm⁻¹, metodom pastile od kalijum bromida (KBr pastile).

Na slikama 10.28. i 10.29. prikazani su termogrami uzorka dve serije TH-5, a u tabeli 10.12, radi lakše preglednosti i mogućnosti poređenja, date su vrednosti karakterističnih pikova.



Slika 10.28. DSC termogram uzorka TH-5, serija 12016



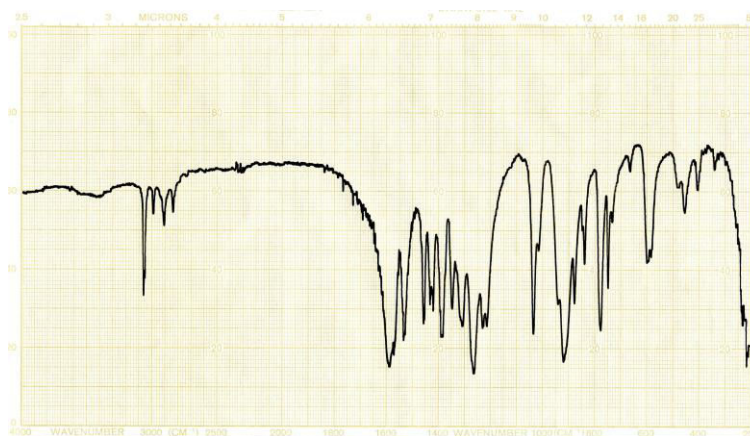
Slika 10.29. DSC termogram uzorka TH-5, serija 12033

Tabela 10.12. Karakteristični pikovi uzoraka eksploziva

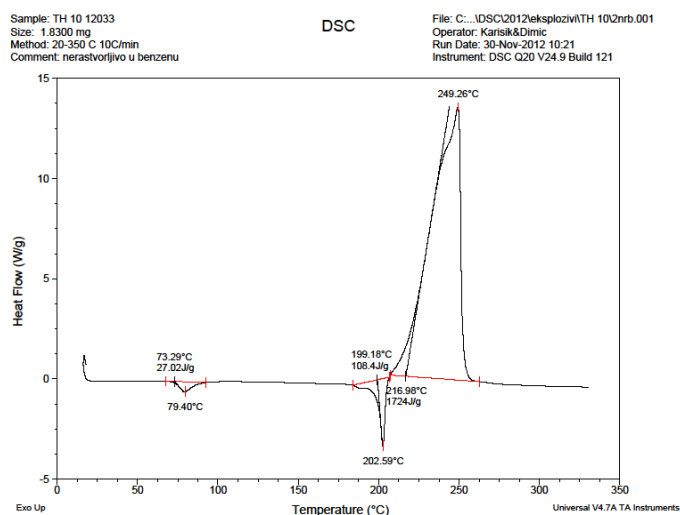
Oznaka uzorka	I Endotermni pik		II Endotermni pik		Egzotermni pik	
	T _{onset} , °C	T _{max} , °C	T _{onset} , °C	T _{max} , °C	T _{onset} , °C	T _{max} , °C
TH-5, serija 12016	79,67	82,11	236,12	237,06	297,08	304,43
TH-5, serija 12033	80,05	82,01	236,65	237,72	272,65	283,08

Na osnovu podataka sa slika 10.28. i 10.29. i iz tabele 10.12. može se zaključiti da su u pitanju uzorci sličnog sastava sa trinitrotoluenom kao osnovnom komponentom (temperatura topljenja oko 80 °C).

IR spektri uzorka TH-5 su upoređeni sa spektrom čistog TNT i na osnovu karakterističnih pikova je zaključeno da se radi o eksplozivu, koji je u osnovi trinitrotoluen. Međutim, rastvaranjem uzorka TH-5 u raznim rastvaračima i njihovom IR i DSC analizom, pokazalo se da TH-5, osim trotila i heksogena, sadrži i neke druge materije, kao što su voskovi i stearinska kiselina. Tako se kod uzorka TH-5 iz serije 12033, na osnovu IR spektra (slika 10.30.) i DSC termograma (slika 10.31.) može zaključiti da je pored heksogena u uzorku prisutno i neko organsko jedinjenje tipa voska, jer se javlja endotermni pik na 73 °C, a na IR spektru se uočavaju karakteristični pikovi u području od 3000 cm⁻¹ do 2800 cm⁻¹, koji ukazuju na alifatsko istezanje CH grupa. Prisustvo voska u TH-5 dokazano je na termogramima i IR spektru dela uzorka, koji je nerastvoran u acetonu.



Slika 10.30. IR spektar uzorka TH-5, serija 12033, deo nerastvoran u benzenu



Slika 10.31. DSC termogram uzorka TH-5, serija 12033, deo nerastvoran u benzenu

Na osnovu dobijenih rezultata fizičko-hemijskih ispitivanja definisana su dva kvaliteta TH-5, u odnosu na sadržaj nerastvornih materija u acetonu, prema čemu su u standardu SORS 9370/13 Eksploziv TH-5 [135], dati zahtevi za kvalitet tipa 1 (do 0,25% nerastvornih materija) i tipa 2 (do 2,5% nerastvornih materija).

10.3.1.2. Ispitivanje karakteristika livenog TH-5

U Tehnikumu za energetske materijale Sektora 04 VTI - Barič izvršeno je livenje eksploziva i uporedno ispitivanje livenih eksplozivnih punjenja TH-5 (serija 12016) i TNT. Eksplozivi su direktno nalivani u prethodno pripremljene kalupe (prečnika 24 mm i visine 350 mm). Na slici 10.32. je prikazan izgled izlivenih eksperimentalnih uzoraka TH-5 i TNT.



a



b

Slika 10.32. Eksperimentalni uzorci livenog eksploziva: a) TH-5, b) TNT

U cilju ocene kvaliteta livenih eksplozivnih punjenja izvršena je provera gustine eksplozivnog liva po segmentima, tabela 10.13.

Tabela 10.13. Gustine livenih punjenja TH-5 i TNT

Uzorak	Segment	Gustina, g/cm ³	Srednja vrednost gustine, g/cm ³
TNT	gornji	1,561	1,564
	srednji	1,561	
	donji	1,571	
TH-5	gornji	1,598	1,608
	srednji	1,608	
	donji	1,619	

Vrednosti brzine detonacije livenog TH-5 i livenog TNT, određene metodom sa elektronskim brojačem Pendulum CNT-91, elektrokontaktnim sondama, date su u tabeli 10.14.

Tabela 10.14. Brzine detonacije livenog TNT i livenog TH-5

Eksploziv	Gustina	Brzina detonacije D (m/s)	Srednja vrednost brzine detonacije D _{sr} (m/s)
TNT	1,564 g/cm ³	6.722,41	6.747,2
		6.765,65	
		6.753,55	
TH-5	1,608 g/cm ³	6.983,29	6.980,0
		-	
		6.976,74	

Eksperimentalno određena brzina detonacije livenog TH-5 (6980 m/s) je za 3,5% veća od brzine detonacije livenog TNT (6747 m/s), što je i očekivano, jer ispitivana serija TH-5 sadrži oko 5 % brizantnije eksplozivne komponente – heksogena, a imala je i nešto veću gustinu liva.

Na osnovu rezultata ispitivanja može se reći da je eksploziv TH-5 pogodan za livenje. Kvalitet livenog TH-5 je na nivou kvaliteta čistog livenog trotila, a liveni TH-5 ima povoljne detonacione karakteristike.

10.3.1.3. Ispitivanje karakteristika granulisanog i presovanog TH-5

Ispitivanjem osetljivosti uzorka eksploziva na trenje utvrđeno je da je uzorak TH-5, iz serije 12016, neznatno osetljiviji (288 N) od TNT, koji je okarakterisan kao neosetljiv (pošto maksimalno opterećenje koje je propisano standardom [134], od 360 N, nije izazvalo nijednu reakciju).

Uzorci TNT i TH-5 (serija 12016) su, za potrebe ispitivanja kompresibilnosti i izrade eksperimentalnih uzoraka za određivanje brzine detonacije, presovani hidrauličnom presom, u cilindričnom alatu prečnika Ø20 mm. Ispitivani uzorak eksploziva TH-5 se dobro presuje, a otpresak (slika 10.33.) se lako i bez lepljenja delaboriše iz alata za presovanje.



Slika 10.33. Uzorci presovanih eksploziva

Za eksploziv TH-5 su presovanjem (na hidrauličnoj presi, u alatu Ø 20 mm), za sve primenjene pritiske presovanja, dobijene nešto niže gustine nego za TNT.

Vrednosti eksperimentalno određene brzine detonacije u funkciji gustine (ρ), date su u tabeli 10.15.

Tabela 10.15. Brzina detonacije u funkciji gustine presovanih eksploziva

Eksploziv	Gustina (g/cm³)	Brzina detonacije D (m/s)	Srednja vrednost brzine detonacije D_{sr} (m/s)
TNT	1,55	6.726,78	6.716,64
		6.692,23	
		6.730,91	
	1,60	6.825,16	6.825,06
		6.838,17	
		6.811,86	
TH-5	1,55	6.786,92	6.793,64
		-	
		6.800,35	
	1,60	6.879,18	6.876,32
		6.879,18	
		6.870,59	

Brzina detonacije presovanog TH-5 je za 0,75 % i 1,15 % veća od brzine detonacije presovanog TNT, za veću i manju gustinu punjenja, respektivno. Ova minimalna razlika je posledica sastava eksploziva - ispitivana serija recikliranog trotila sadrži oko 5 % heksogena, koji ima veću brzinu detonacije od TNT.

Verifikaciju kvaliteta eksplozivnih punjenja TH-5 u odabranim UbS izvršili su HK "Krušik" iz Valjeva i Kompanija "Sloboda" iz Čačka.

U HK "Krušik" je izvršeno livenje eksploziva TH-5 (proizvodna serija koja je imala 0,17 % nerastvornih materija u acetonu) u razorne mine 120 mm M62P8, prema tehnološkom postupku laboracije koji se koristi za livenje TNT. Prilikom procesa livenja eksploziv TH-5 nije pokazao nikakva odstupanja u tehnološčnosti u odnosu na TNT. Vizuelna i rentgenska kontrola odlivaka TH-5 pokazala je da je kvalitet eksplozivnog punjenja odličan. Gustina liva TH-5 po segmentima je bila nešto veća od gustine livenog TNT, što je povoljno u smislu funkcije sredstva.

Rezultati uporednog ispitivanja efikasnosti (rasprskavanjem u jami) mina 120 mm koje su laborisane livenim TNT i livenim TH-5 pokazuju jednak ili malo bolji rezultat na košuljicama nalivenim eksplozivom TH-5 (*Protokoli gađanja br. XXIV/10C-3/3 i XXIV/10C-3/4*).

Kompanija "Sloboda" Čačak je izvršila presovanje eksplozivnog punjenja za metak 30 mm M93 P1 (za bacač granata automatski) od eksploziva TH-5 (serija 12020). Presovanje TH-5 je vršeno na isti način kao i presovanje eksplozivnih punjenja od heksotola 70/30, pri čemu nije bilo tehnoloških problema. Izvršeno je ispitivanje efikasnosti sredstva (rasprskavanje u jami). Broj fragmenata košuljice laborisane presovanim TH-5 i njihov maseni raspored odgovarali su očekivanim vrednostima koja imaju presovana TNT eksplozivna punjenja (*Protokol gađanja br. 58/12*). Eksploziv je tehnološki pogodan za laboraciju u cilindričnim alatima/košuljicama tehnologijom presovanja.

Na osnovu rezultata fizičko-hemijskih i termohemijskih ispitivanja može se zaključiti da je kvalitet eksploziva TH-5 veoma blizak kvalitetu čistog TNT.

Eksploziv TH-5 sa nižim sadržajem nerastvornih materija u acetonu (tip 1 prema SORS 9370/13) zadovoljava zahteve za laboraciju postupkom livenja, u smislu tehnoložnosti i kvaliteta dobijenog liva, te se može koristiti umesto TNT.

Eksploziv TH-5 se može koristiti kao zamena za TNT u projektilima sa cilindričnim eksplozivnim punjenjem koja se laborišu postupkom presovanja.

11. ZAKLJUČAK

Izuzetno strogi zahtevi za primenu eksplozivnih materija u vojne svrhe, koji se prvenstveno odnose na bezbednost i sigurnost pri upotrebi, hemijsku postojanost i termičku stabilnost, te punu efikasnost prilikom dejstva na cilju, u poslednje vreme se dopunjuju nezaobilaznim ekološkim zahtevima za kvalitet na svim nivoima - od karakteristika polaznih sirovina pa sve do upotrebe gotovog proizvoda . To je razlog što se mnogobrojna istraživanja u oblasti eksplozivnih materija upravo bave pronalaženjem komponenti energetskih materijala, poboljšanih karakteristika u odnosu na prethodnu generaciju. Netoksičnost i kompatibilnost, poboljšana efikasnost, te relativno laka dostupnost, osnovne su osobine savremenih eksplozivnih materija ali i njihovih neenergetskih aditiva.

Istraživanja opisana u ovom radu, potvrdila su da je hemijska stabilnost baruta jedan od najvažnijih parametara kvaliteta municije, koji se, iz preventivnih razloga, mora konstantno pratiti, kako bi se predupredili neželjeni akcidenti širih razmera. Istraživanje termičke dekompozicije baruta, mogućnosti usporenja autokatalitičkog procesa energetskih komponenti baruta i istraživanje postupaka za praćenje i utvrđivanje stabilnosti baruta i veka municije u celini, imali za cilj da se dosadašnje poznavanje oblasti hemijske stabilnosti baruta proširi novim i konkretnim rešenjima. Tako je utvrđeno da stabilizator Akardit II, u odnosu na češće primenjivane difenilamin i centralit, poseduje izuzetan stabilizirajući efekat, jer zbog svoje baznosti neutrališe ostatke kiselina, čime se sprečava odvajanje azotnih oksida od samog početka. Sadržaj ovog stabilizatora se jedva smanjuje tokom vremena, jer ima mogućnost da u čvrstom stanju izvrši želatinizaciju nitroceluloze, što daje mogućnost da barut duže vremena zadrži zadovoljavajuću hemijsku stabilnost. Ovu činjenicu treba razmatrati i sa ekonomskog aspekta, jer proizvođačima baruta izvesno ne ide u prilog. Međutim, kako je difenilamin okarakterisan kao kancerogen, veliki su izgledi da se upotreba ovog stabilizatora drastično poveća u narednom periodu.

Istraživanje takođe ukazuje na neophodnost postepene zamene dinitrotoluena, kao energetskog plastifikatora u jednobaznim barutima, iako su mnoga njegova svojstva uslovila dugoročnu upotrebu. Značajne nepovoljnosti vezane za životno okruženje, kao i klasifikacija u potencijalno kancerogene materije, uslovljavaju njegovu zamenu adipatskim i citratnim jedinjenjima, koja se koriste u mnogo manjim količinama, za isti efekat plastifikacije nitroceluloze. Takođe je ukazano da je potrebno primenjivati i alternativna rešenja za dibutilftalat, flegmatizator u barutima koji se koristi za usporavanje brzine sagorevanja, jer takođe pokazuje kancerogena svojstva. Primenom

nove vrste flegmatizacionih materijala, tipa nezasićenih organskih estara, dobijaju se baruti koji obezbeđuju širok, ujednačen gradijent brzine gorenja kao i dobra balistička stabilnost baruta.

Istraživanje je dalje pokazalo da prisustvo nitroglicerina u nitroceluloznoj matrici barutnog zrna vremenom negativno utiče na otpornost i kvalitet baruta. Posebno je to izraženo pri povišenim temperaturama, kada je proces migracije nitroglicerina iz barutne mase izraženiji. Nestabilne odlike, ograničena hemijska stabilnost, kao i bezbednosne brige tokom izrade baruta, ubrzali su postupak pronalaženja novih tipova goriva sa smanjenim sadržajem nitroglicerina, odnosno goriva koja uopšte ne sadrže nitroglicerin. Pronalazak ekstrudovano impregniranih EI baruta, sa 8% do 28% nitroglicerina je zapažen napredak, međutim, pojavom ekstrudovano kompozitnih ECL baruta niske osetljivosti, gde je u generičkoj formulaciji zrna, nitroglicerin zamenjen nitraminom, svakako je trasiran put, na kojem će se bazirati proizvodnja savremenih baruta duži vremenski period, kako u svetskim okvirima, tako i u domaćoj vojnoj industriji. Postignuta „green“ kombinacija u navedenim ECL barutima ne sadrži toksične elemente, što je vrlo bitno sa aspekta uticaja na životnu sredinu. Takođe, povećan je nivo kompatibilnosti sa ambalažom (čaurom), jer nema neželjene migracije nitroglicerina, a postiže se i zavidan stepen povećanja balističke i hemijske stabilnosti. Pored činjenice da upotreba municije u ekstremnim klimatskim uslovima više nije problematična, važno je istaći da je postignut napredak u povećanju početne brzine i dometa municije. Uz smanjenje težine barutnog punjenja, smanjen je maksimalni pritisak barutnih gasova, što pak značajno utiče na smanjene erozija cevi oruđa, odnosno na povećanje njenog životnog veka i do 50%.

Pored novih baruta, svetski trend razvoja municije smanjene ranjivosti, podrazumeva i razvoj novih eksplozivnih sastava, sa dostupnim komponentama unapređenih karakteristika i „zelene formulacije“.

Razvoj savremenih visokoenergetskih eksploziva usmeren je ka dobijanju stabilnih energetski bogatih jedinjenja, koja mogu da se koriste samostalno, kao energetski dodaci drugim eksplozivima, ali i kao aditivi za barute i kompozitna raketna goriva, poboljšavajući time njihova energetska svojstva. Pored ograničene primene eksploziva baziranih na trotilu, sve izraženiji zahtevi za kvalitetom punjenja, doveli su do pojave i razvoja nove generacije kristalnih visokobrizantnih eksploziva PBX, koji pored kristalnog eksploziva sadrže polimer. Zamenom TNT sa polimernim vezivom, izvršena je desenzibilizacija RDX ili HMX, do stepena, pri kojem se eksplozivna smeša može bezbedno proizvoditi i laborisati u odabrano sredstvo.

Zbog gumoelastičnih/termoplastičnih osobina vezivne komponente, PBX sastavi su manje osetljivi na mehanička dejstva i prenos detonacije i imaju daleko bolje mehaničke karakteristike. Za svako područje primene TNT-baziranih eksploziva, razvijeni su PBX sastavi sa ekvivalentnim nivoima performansi.

Trend koji dominira u području razvoja novih polimernih materijala i novih primena, je PBX na bazi energetskih veziva, ali zbog visoke cene sinteze ovih specifičnih tečnih eksploziva, proizvodnja je još uvek svedena na ograničene količine. Međutim, nema potrebe da se ograničava njihov izbor i primena u svim onim slučajevima, kada su troškovi osnovnog eksplozivnog punjenja mali u odnosu na troškove izrade kompletnog ubojnog sredstva.

Nastojanje da se dobije eksploziv boljih detonacionih karakteristika od, dugo vremena suverenih heksogena i oktogena, podrazumeva stalno smanjenje eksplozivnog punjenja, što se postiže sintezom novih materijala, povećane gustine i brzine detonacije. Dobijena su nova jedinjenja sa povećanim brojem eksplozofornih N-NO₂ grupa, karakterističnim za nitramine, od kojih je vredno spomenuti visokobrizantni eksploziv heksanitroheksazaizovurcitan, HNIW (CL-20), policiklični nitramin sa najvećom kristalnom gustinom i brzinom detonacije među poznatim nenuklearnim eksplozivima.

Zbog izražene osetljivosti na mehaničke uticaje, svi nitramini, pa tako i pomenuti HNIW se moraju flegmatizovati, bilo sintetskim voskovima, termoplastičnim polimerima ili pak dodavanjem tečnih eksploziva. Proizvod flegmatizacije je granulirani eksploziv, smanjene osetljivosti na mehaničke uticaje, definisane prosečne granulacije i zapreminske mase, te pogodan za presovanje.

Novi termobarični eksplozivi, kao grupa eksplozivnih smeša novije generacije i prostornog dejstva, imaju vrlo izvesne izgleda da postanu osnovno punjenje savremenog naoružanja modernih svetskih armija, ali isto tako i ubojnih sredstava naše vojske. Ovi sastavi, koji pored kristalnog eksploziva, sadrže i odgovarajuće vezivo, metalno gorivo i oksidans, ostvaruju na cilju termobarični efekat, sa pojačanim termičkim i razornorušućim dejstvom. Bez obzira na značajan broj novih eksploziva niže osetljivosti, za izradu ovih eksploziva se, zbog ekonomičnosti i razvijene industrijske proizvodnje, koriste konvencionalni eksplozivi-heksogen i oktogen, dakle, nitramini. Uz mogućnost smanjenja osetljivosti izborom sastava polimernog veziva, stvoreni su uslovi za laboraciju ovih eksploziva u sve traženiju i prisutniju neosetljivu (IM) municiju.

Pored sinteze i proizvodnje poznatih i novih eksplozivnih sastava, izvor snabdevanja potrebnog eksploziva za laboraciju novoprodukovane municije, sasvim izvesno može biti i

eksploziv, dobijen preradom delaborisanog eksploziva iz duže vremena uskladištene artiljerijske municije.

Fizičko-hemijska i termohemijska ispitivanja, realizovana u okviru verifikacije recikliranog eksploziva TH5, pokazala su da je upravo kvalitet eksploziva TH-5 veoma blizak kvalitetu čistog TNT, što daje mogućnost njegove bezrezervne primene umesto trotila, a posebno zbog činjenice na sve prisutniji svetski trend smanjenja proizvodnje čistog trotila.

12. LITERATURA

- [1] Gelernter G., Browning L.C., Harris S.R., Mason C.M.
THE SLOW THERMAL DECOMPOSITION OF CELLULOSE NITRATE
J. Phys. Chem., 60,1260, 1956
- [2] Paulsson L. E., Svensson L. G. and Lindblom T.,
DEGRADATION OF NITRO-CELLULOSE. SOME MICROCALORIMETRIC STUDIES,
IX Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explosiv., Margretetorp, Sweden, 69-75, 1992
- [3] Wolfram W. L., Frazer J. H., Kuhn L. P., Dickey E. E., Olin S. M., Hoffman D. O., Bower R. S., Chaney A., Carpenter E. and McVain P.,
THE CONTROLLED DECOMPOSITION OF CELLULOSE NITRATES
J. Am. Chem. Soc, 77, 6573, 1955.
- [4] Phillips R.W., Orlich C.A. and Steinberger R.,
THE KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF NITROCELLULOSE,
J. Phys. Chem., 59, 1034, 1955.
- [5] Jutier J., Harrison Y., Premont S. and Prud'homme R. E., A
NONISOTHERMAL FOURIER TRANSFORM INFRARED DEGRADATION STUDY OF NITROCELLULOSE DERIVED FROM WOOD AND COTTON;
J. Appl. Polym. Sci., 33, 1359, 1987.
- [6] Lindblom T., Christy A. A. and Libnau F. O.,
QUANTITATIVE DETERMINATION OF STABILISER IN A SINGLE BASE PROPELLANT BY CHEMOMETRIC ANALYSIS OF FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTRA,
Chem. and Intel. Lab. Syst, 29, 243, 1995.
- [7] Lindblom T.,
REACTIONS IN STABILIZER AND BETWEEN STABILIZER AND NITRO-CELLULOSE,
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 27, 197-208, 2002.
- [8] Curtis N. J.,
ISOMER DISTRIBUTION OF NITRO DERIVATIVES OF DIPHENYAMINE IN GUN PROPELLANTS: NITROSAMINE CHEMISTRY,
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 15, 222-230, 1990.

- [9] W. P. C. de Klerk,
*ASSESSMENT OF STABILITY OF PROPELLANTS AND SAFE LIFETIMES,
 PROPELLANTS, EXPLOSIVES,*
 Pyrotechnics 40, 388–393, 2015.
- [10] Schröder W. A., Wilson M. K., Green C., Wilcox P. E., Mills R. S. and Trueblood
 K. N.,
*DERIVATIVES OF ETHYL CENTRALITE FORMED IN DOUBLE-BASE
 POWDERS DURING ACCELERATED AGING,*
 Ind. Eng. Chem., 42, 539-540, 1950.
- [11] Curtis N. J., Berry P.,
*DERIVATIVES OF ETHYL CENTRALITE IN AUSTRALIAN GUN
 PROPELLANTS,*
 Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 14, 260-265, 1989.
- [12] Lindblom T.
*DETERMINATION OF THE STABILIZER AND ITS NITRODERIVATIVES IN
 DOUBLE BASE POWDERS BY HPLC*
 Proc. V Symp. Chem. Probl. Connect. Stabil. Explos., Bastad, Sweden, 107-125,
 1979.
- [13] Druet L. and Angers J.
LC/MS STUDIES OF ETHYL CENTRALITE STABILIZED PROPELLANTS,
 Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, 87-94, 1988.
- [14] Volk F.,
DETERMINING THE SHELF LIFE OF SOLID PROPELLANTS,
 Propellants, Explos., 1, 59-65, 1976.
- [15] Verneker V.R.P. and Kishore K.,
*MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF DOUBLE BASE
 PROPELLANTS,*
 Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 8, 77, 1983.
- [16] Duterque J., Hommel J., Lengelle G.,
*EXPERIMENTAL STUDY OF DOUBLE-BASE PROPELLANTS COMBUSTION
 MECHANISMS,*
 Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 10, 18-25, 1985.

- [17] Volk F., Wunsch G.,
DETERMINATION OF THE DECOMPOSITION BEHAVIOR OF DOUBLE-BASE PROPELLANTS AT LOW TEMPERATURES
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 10, 181-186, 1985.
- [18] Volk F., Bohn M. A., Wunsch G.,
DETERMINATION OF CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF DOUBLE-BASE PROPELLANTS DURING AGING,
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 12, 81-87, 1987.
- [19] Jeunieu, Laurence; Lefebvre, Michel H.; Guillaume, Pierre
CHEMICAL STABILITY OF DOUBLE BASE PROPELLANTS CONTAINING DIFFERENT STABILIZERS
From International Annual Conference of ICT (2011), 42nd (Energetic Materials), 63/1-63/9.
- [20] Bellamy, A. J.; Sammour, M. H.
STABILIZER REACTIONS IN CAST DOUBLE BASE ROCKET PROPELLANTS. PART III. EVIDENCE FOR STABILIZER INTERACTION DURING EXTRACTION OF PROPELLANT FOR HPLC QUANTITATIVE ANALYSIS
Propellants, Explosives, Pyrotechnics (1993), 18(1), 46-50.
- [21] Bohn M. A.,
PREDICTION OF LIFE TIMES OF PROPELLANTS – IMPROVED KINETIC DESCRIPTION OF THE STABILIZER CONSUMPTION,
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 19, 266-269, 1994.
- [22] Jelisavac Lj., Filipović M.
A KINETIC MODEL FOR THE CONSUMPTION OF STABILIZER IN SINGLE-BASE GUN PROPELLANTS,
J. Serb. Chem. Soc., 67, 103-109, 2002.
- [23] Schröder W. A., Malmberg E. W., Fong L. L., Trueblood K. N., Landerl J. O. and Hoerger E.,
CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATIONS OF SMOKELESS POWDER,
Ind. Eng. Chem, Anal, 41, 2818, 1949.
- [24] Hughes E. D., Ingold C. K.,
AROMATIC REARRANGEMENTS,
Quart. Rev., 6, 34-62, 1952.

- [25] Bohn M. A. and Eisenreich N.,
KINETIC MODELLING OF THE STABILIZER CONSUMPTION AND OF THE CONSECUTIVE PRODUCTS OF THE STABILIZER IN A GUN PROPELLANT,
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 22, 125-136, 1997.
- [26] Bohn M.A.,
KINETIC MODELLING OF THE CONCENTRATIONS OF THE STABILIZER DFA AND SOME OF ITS CONSECUTIVE PRODUCTS AS FUNCTION OF TIME AND TEMPERATURE,
J. Thermal Anal. Calorim. 65, 103-120, 2001.
- [27] Hollingworth B. L.,
THE REACTION OF NITROGEN DIOXIDE WITH SOME METHYLNITROANILINES;
J. Chem. Soc, 2420, 1959.
- [28] Lindblom T.
REACTIONS IN THE SYSTEM NITRO-CELLULOSE/DIPHENYLAMINE WITH SPECIAL REFERENCE TO THE FORMATION OF A STABILIZING PRODUCT BONDED TO NITROCELLULOSE
Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Tehnology, Uppsala, 2004
- [29] Lussier L. S., Gagnon N., Bohn M. A.,
ON THE CHEMICAL REACTIONS OF DIPHENYLAMINE AND ITS DERIVATIVES WITH NITROGEN DIOXIDE AT NORMAL STORAGE TEMPERATURE CONDITIONS,
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 25, 117-125, 2000
- [30] Vogelsanger B.,
CHEMICAL STABILITY COMPATIBILITY AND SHELT LIFE OF EXPLOZIVES,
Schweizerische Chemische Gesellschaft, Chimia 58, 401-408, 2004.
- [31] STANAG 4117 PPS (EDITION 3)
EXPLOZIVES, STABILITY TEST PROCEDURES AND REQUIREMIENTS FOR PROPELLANTS STABILIZED WITH DIPHENYLAMINE, ETYL CENTRALITE OR MIXTURES OF BOTH,
MAS/68-PPS/4117, BRUSSELS, 1998.
- [32] SORS 8069/91,
PRAĆENJE HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA I RAKETNIH GORIVA,
Beograd 1991

- [33] STANAG 4527
*EXPLOSIVE, CHEM. STAB.: NITROCELLULOSE BASED PROPELLANTS,
PROCEDURE FOR ASSESMENT OF CHEMICAL LIFE AND TEMPERATURE
DEPENDENCE OF STABILIZER CONSUMPTION RATES*
Brussels, NATO, Military Agency for Standardization, 2003.
- [34] AOP-48 Ed. 2:
*EXPLOSIVES, NITROCELLULOSE BASED PROPELLANTS-STABILITY
TESTS PROCEDURES AND REQUIREMENTS USING STABILIZER
DEPLETION*
Brussels, NATO, Military Agency for Standardization, 2008.
- [35] SWEDISH DEFENCE STANDARD FSD 0214,
Appendix 3, Method 113.4
- [36] STANAG 4541 PPS (EDITION 1)
*EXPLOZIVES, NITROCELLULOSE BASED PROPELLANTS CONTAINING
NITROGLYCERIN AND STABILIZED WITH DIPHENYLAMINE STABILITY TEST
PROCEDURES AND REQUIREMENTS,*
NSA/0395-PPS/4541, BRUSSELS, 2003.
- [37] Svensson L. G., Paulsson L. E. and Lindblom T.,
*A MICROCALORIMETRIC STUDY ON TEMPERATURE AND STABILIZER
EFFECTS ON HEAT GENERATIONS IN GUN PROPELLANTS,*
IV Gun Propellant Conference, Mulwala, Australia, 1990.
- [38] Wilker, S.; Guillaume, P.; Lefebvre, M. H.; Chevalier, S.; Jeunieu, Laurence
BALLISTICAL AND CHEMICAL STABILITY OF ROLLED BALL PROPELLANTS
New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar, 7th,
Pardubice, Czech Republic, Apr. 20-22, 2004 (2004), 1, 334-348.
- [39] Schröder W. A., Malmberg E. W., Fong L. L., Trueblood K. N., Landerl J. O. and
Hoerger E.,
CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATIONS OF SMOKELESS POWDER,
Ind. Eng. Chem, Anal, 41, 2818, 1949
- [40] Vogelsanger B.,
*CHEMICAL STABILITY COMPATIBILITY AND SHELT LIFE OF
EXPLOZIVES,*
Schweizerische Chemische Gesellschaft, Chimia 58, 401-408, 2004.

- [41] Mrzewinski T.,
ESR PHENOMENA IN NITROCELLULOSE AND SINGLE BASE PROPELLANTS,
Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem., 25, 1977.
- [42] Mrzewinski T.,
CHANGE OF DIPHENYLAMINE IN SINGLE-BASE PROPELLANTS,
VI Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explosiv. Kungälv, Sweden, 317, 1982.
- [43] Bergens A. and Nygård B.,
DECOMPOSITION OF DIPHENYLAMINE IN NITRO CELLULOSE BASED PROPELLANTS,
IX Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explosiv., Margretetorp, Sweden, 161-183, 1992.
- [44] Wilker, Stephan; Heeb, Gerhard; Vogelsanger, Beat; Petrzilek, Jan; Skladal, Jan
TRIPHENYLAMINE - A 'NEW' STABILIZER FOR NITROCELLULOSE BASED PROPELLANTS - PART I: CHEMICAL STABILITY STUDIES
Propellants, Explosives, Pyrotechnics (2007), 32(2), 135-148.
- [45] Wilker, Stephan; Pantel, Gabriele; Petrzilek, Jan; Skladal, Jan
STABILITY ANALYSIS OF PROPELLANTS CONTAINING NEW STABILIZERS - PART IV: ARE PHENOLS A POSSIBLE ALTERNATIVE TO AROMATIC AMINES?
International Annual Conference of ICT (2006), 37th (Energetic Materials), 84/1-84/17.
- [46] Wang, Xu-li; Nan, Huan-jie; Ma, Yu-ying; Guo, Jun-hu
CHEMICAL STABILITY AND STORAGE OF THE NEW MODIFIED DOUBLE-BASE PROPELLANT
Hanneng Cailiao (2004), 12 (Suppl. 1), 274-276.
- [47] Sammour, M. H.
EFFECT OF RESORCINOL ON THE CHEMICAL STABILITY OF SOLID DOUBLE BASE PROPELLANTS
Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, [Proceedings] (1996), 10th, 249-273.
- [48] Sammour, M. H.
IMPROVEMENTS IN THE CHEMICAL STABILITY OF DOUBLE-BASE SOLID ROCKET PROPELLANTS
Journal of Propulsion and Power (2000), 16(1), 139-146.

- [49] Sammour, M. H.
INFLUENCE OF THE CHEMICAL INTERACTION OF BALLISTIC MODIFIERS ON THE CHEMICAL STABILITY OF DOUBLE-BASE PROPELLANTS
Propellants, Explosives, Pyrotechnics (1998), 23(5), 266-271
- [50] Petrzilek, Jan; Wilker, Stephan; Pantel, Gabriele; Stottmeister, Lutz; Skladal, Jan
COMPATIBILITY STUDIES OF FLAME RETARDANTS IN PROPELLANTS
International Annual Conference of ICT (2004), 35th, 97/1-97/16.
- [51] Petrzilek, Jan; Wilker, Stephan; Skladal, Jan; Ticmanis, Uldis; Pantel, Gabriele; Stottmeister, Lutz
STABILITY ANALYSES OF SPHERICAL PROPELLANTS IN DEPENDENCE OF THEIR STABILISER AND NITROGLYCOL CONTENT
Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, [Proceedings] (2004), 12th, 221-237.
- [52] Smileski, R.; Popovski, O.; Naumoski, J.
DETERMINATION OF CHEMICAL STABILITY OF GUNPOWDERS BY QUALITATIVE AND QUANTITATIVE METHODS
New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar, 7th, Pardubice, Czech Republic, Apr. 20-22, 2004 (2004), 2, 659-665.
- [53] Hayashi, Hideyuki; Kimura, Jun-Ichi; Morita, Junko
NEW CHEMICAL STABILITY TEST OF NITROCELLULOSE AND GUN PROPELLANTS WITH NOX CHEMICAL SENSOR USING COPPER-PHTHALOCYANINE FILM
Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar (1997), 23rd, 240-249
- [54] Petrzilek, Jan
RELATIONSHIPS BETWEEN RESULTS OF HIGH-TEMPERATURE STABILITY TESTS AND CHEMICAL COMPOSITION OF SPHERICAL PROPELLANTS
Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar (1997), 23rd, 684-697
- [55] Ticmanis, Uldis; Wilker, Stephan; Pantel, Gabriele; Kaiser, Manfred; Guillaume, Pierre; Bales, Corinne; van der Meer, Niels
PRINCIPLES OF A STANAG FOR THE ESTIMATION OF THE CHEMICAL STABILITY OF PROPELLANTS BY HEAT FLOW CALORIMETRY
International Annual Conference of ICT (2000), 31st(Energetic Materials), 2/1-/20.

- [56] De Klerk, Wim; Mischczak, Maciej
COMPARISON OF TEST METHODS FOR STABILITY RESEARCH OF PROPELLANTS IN THE NETHERLANDS AND POLAND
Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives,
[Proceedings] (2004), 12th, 109-118.
- [57] Vogelsanger, Beat
RESULTS OF THE MULTI-NATIONAL STUDY ABOUT STANAG 4620/AOP-48 ED.2 (NEW NATO STANDARD FOR THE ASSESSMENT OF CHEMICAL STABILITY AND SAFE STORAGE LIFE OF PROPELLANTS USING STABILISER DEPLETION)
International Annual Conference of ICT (2006), 37th (Energetic Materials),
27/1-27/15.
- [58] Vogelsanger, Beat; Andres, Hanspeter; Schaedeli, Ulrich; Huber, Alexander; Skriver, Alice; Ryf, Kurt
TOMORROW'S LOVA-PROPELLANTS - POLYMER-BONDED OR NITROCELLULOSE-BASED?
International Annual Conference of ICT (2004), 35th, 7/1-7/17.
- [59] Kelly Moran, Doug Messner, Bishara Elmasri, Chester Topolski, Ulrich Schaedeli, Dominik Antenen, Kurt Ryf
IMPROVED LW30 AMMUNITION VIA IGNITABILITY AND BALLISTIC/CHEMICAL STABILITY OF ECL PROPELLANT
NDIA Conference, Kansas City, April 2009
- [60] U.S. Explosive Ordnance, OP 1664,
NAVY DEPARTMENT BUREAU OF ORDNANCE, WASHINGTON, D. C. 1947
- [61] Dr Mirjana Anđelković-Lukić
TENDENCIJE RAZVOJA BRIZANTNIH EKSPLOZIVA
Vojnotehnički glasnik, 6/1998, str. 681–690.
- [62] Ilyin V.P. i dr.
THERMOPLASTIC EXPLOSIVE COMPOSITION ON THE BASE OF HEKSANITROHEKSAAZAIOWURTISTAN,
VIII Zababahunski naučni skup, Snežinsk, 5-9. September 2005.
- [63] Grbović L.,
HEMIJSKA DEGRADACIJA BARUTA,
Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Zagreb, 1985.

- [64] Čolaković M.,
*METODE ZA KONTROLU MOGUĆNOSTI SAMOZAPALJENJA BARUTA
LABORISANOG U KLASIČNOJ I RAKETNOJ MUNICIJI*
Beograd, 1992.
- [65] Jelisavac LJ., Filipović M., Stojiljković S.,
*ODREĐIVANJE SADRŽAJA DIFENILAMINA I NJегоVIH MONO-DERIVATA
U JEDNOBAZNIM BARUTIMA METODOM REVERSNO-FAZNE TEČNE
HROMATOGRAFIJE POD VISOKIM PRITISKOM,*
XXI simpozijum o eksplozivnim materijama sa međunarodnim učešćem, Tara,
123-132, novembar 2001.
- [66] Jelisavac Lj., Filipović M.,
*DETERMINATION OF DIPHENYLAMINE AND ITS MONO-DERIVATIVES IN
SINGLE-BASE GUN PROPELLANTS DURING AGING BY HIGH
PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY,*
Chromatographia, Vol.55, no.3/4, pp.239-241, 2002.
- [67] Jelisavac LJ.,
KINETIKA PROCESA STARENJA JEDNOBAZNIH BARUTA,
Magistarski rad, PMF, Beograd, 2002.
- [68] Stanković M., Vujović B., Filipović M.,
CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY OF DOUBLE-BASE PROPELLANTS,
Chromatographia, Vol.42, No.9./10., pp.593-594, 1996
- [69] Jelisavac Lj.,
*DETERMINATION OF ETHYL CENTRALITE STABILIZER IN A DOUBLE-BASE
PROPELLANT BY GAS CHROMATOGRAPHY: LINEARITY, ACCURACY,
PRECISION,*
Scientific Technical Review, LVII, No 3-4, 2007.
- [70] Filipović M., Jelisavac LJ.,
*HEMIJSKE TRANSFORMACIJE DIFENILAMINA TOKOM UBRZANE
DEGRADACIJE JEDNOBAZNIH BARUTA,*
Naučno-tehnički pregled, 6, 5-8, 2001
- [71] Jelisavac Lj., Filipović M.,
*A KINETIC MODEL FOR THE CONSUMPTION OF STABILIZER IN
SINGLE BASE GUN PROPELLANTS,*
J. Serb. Chem. Soc., 67, 2,103-109, 2002.

- [72] Filipović M.,
*KINETIČKI MODELI HEMIJSKIH TRANSFORMACIJA
STABILIZATORA U JEDNOBAZNYM BARUTIMA*
VTG, 6, 622-632, 2004.
- [73] Grbović L.,
ISTRAŽIVANJE HEMIJSKE STABILNOSTI MALODIMNYH BARUTA,
Doktorska disertacija, VTA, Beograd, 2006.
- [74] Dimić M., Jelisavac LJ., Karišik N., Bajramović D.
*KORELACIJA OCENE HEMIJSKE STABILNOSTI UBRZANO STARENYH
UZORAKA DVOBAZNYH RAKETNYH GORIVA PRAĆENJEM POTROŠNJE
STABILIZATORA I KLASIČNYM METODAMA,*
IV Naučni skup "Odbrambene tehnologije u funkciji mira, - OTEH 2007", Beograd
2010.
- [75] Čolaković M.,
*PREGLED METODA ZA KONTROLU I PROGNOZIRANJE HEMIJSKE
STABILNOSTI BARUTA,*
Naučno-tehnički pregled, XXXIV, 9., 33, 1984.
- [76] Grbović L.,
*KORELACIJA REZULTATA ISPITIVANJA HEMIJSKE STABILNOSTI
PROIRODNO I UBRZANO STARENYH BARUTA,*
Vojnotehnički glasnik, 5, 442-450, 2005.
- [77] STANAG 4582 PPS (Edition 1)
*EXPLOSIVES, NITROCELLULOSE BASED PROPELLANTS, STABILITY TEST
PROCEDURES AND REQUIREMENTS SING HEAT FLOW CALORIMETRY,*
PFP (AC/326)D(2004)0007, Brussels, 2004.
- [78] STANAG 4147 PPS (EDITION 3)
*CHEMICAL COMPATIBILITY OF AMMUNITION COMPONENTS WITH
EXPLOSIVES (NON-NUCLEAR APPLICATIONS),*
BRUSSELS, 2005.
- [79] By Sinisa, Gacic; Ivan, Velickovic
NEW TRENDS IN RESEARCH OF ENERGETIC MATERIALS,
Proceedings of the Seminar, 14th, Pardubice, Czech Republic,
Apr. 13-15, 2011 (2011), 2, 655-665.

- [80] Jelisavac Lj.,
UNAPREĐENJE SISTEMA KONTROLE HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA I RAKETNIH GORIVA
Doktorska disertacija, Vojna akademija, Beograd, 2013.
- [81] Jelisavac Lj., Milojković A.
TEHNIČKO UNAPREĐENJE POSTUPKA OBRADE PODATAKA PRILIKOM PREDVIĐANJA VEKA BEZBEDNOG SKLADIŠTENJA BARUTA I RAKETNIH GORIVA METODOM ODREĐIVANJA SADRŽAJA STABILIZATORA
Pronalazak - Tehničko unapređenje TU-145, Vojnotehnički institut, 2015.
- [82] Antić G., Blagojević M.
TEHNOLOŠKI POSTUPAK IZRADE I OSNOVNE KARAKTERISTIKE LIVENIH KOMPOZITNIH EKSPLOZIVA NA BAZI PU VEZIVA,
Naučnotehnički pregled, 1989, Vol. XXXIX, Br.7, s.35-39.
- [83] Antić G., Blagojević M.
ISPITIVANJE POLIURETANSKOG VEZIVA ZA LIVENE KOMPOZITNE EKSPLOZIVE,
TI-903, VTI Beograd, 1987.
- [84] Blagojević M., Antić G.
TEHNOLOŠKI POSTUPAK IZRADE I OSNOVNE KARAKTERISTIKE LIVENIH KOMPOZITNIH EKSPLOZIVA NA BAZI PU VEZIVA,
Naučnotehnički pregled, 1989, Vol. XXXIX, Br.7, s.35-39.
- [85] Anastasijević S.
PROUČAVANJE OSETLJIVOSTI I RAZVOJA INICIJACIJE UDARNIM TALASIMA EKSPLOZIVNIH PUNJENJA RAZLIČITE STRUKTURE,
TI-668, VTI Beograd, 1982.
- [86] Azdejković M.
ISPITIVANJE OSETLJIVOSTI NA INICIJACIJU I PARAMETARA DETONACIJE OKTOLITSKIH EKSPLOZIVNIH PUNJENJA,
Zbornik radova XVIII Simpozijuma o EM., Kupari, 1990, s. 27-34.
- [87] Jevtic S., Azdejkovic M., Stanković M, Minov G.
ISTRAŽIVANJE NOVIH SASTAVA GRANULISANIH NITRAMINSKIH EKSPLOZIVNIH SMEŠA
Naučno tehnički pregled, 2001

- [88] Dr Mirjana Anđelković-Lukić
*FIZIČKO-HEMIJSKE I DETONACIONE KARAKTERISTIKE
NITRAMINSKIH EKSPLOZIVA-RDX, HMX I CL-20*
Vojnotehnički glasnik, 6/2002, str. 623-628
- [89] Mirjana Anđelković-Lukić
*SINTEZA I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE EKSPLOZIVA HNIW
(CL-20)*
Vojnotehnički glasnik, 2/2009, str. 86–93
- [90] Antić G., Dzingalašević V.
CHARACTERISTICS OF CAST PBX WITH ALUMINIUM
Scientific Technical Review, 2006
- [91] S. Terzić, M. Dimić, D. Simić,
QUALITY INVESTIGATION OF RECYCLED EXPLOSIVE TH-10,
Technical report, VTI-04-01-0783, Military Technical Institute, Belgrade, **2013**.
- [92] S. Terzić, D. M. Simić, U Anđelić, S. Petrović, D. Simić.:
*EXPLOSIVE PROPERTIES AND PROCESSING POSSIBILITIES OF
RECYCLED TRINITROTOLUENE,*
6th International Scientific Conference on defensive technologies - OTEH,
Belgrade, 06.-09.10. **2014**.
- [93] Bobić, N., Terzić, S., Dimić, M., Simić, D., Nikolić, J. and Drmanić, S.
VERIFICATION OF THE EXPLOSIVE QUALITY OF TH-5.
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 41: 120–125. 2016,
- [94] Bohn M.A.
*METHODS AND KINETIC MODELS FOR THE LIFE TIME ASSESSMENT
OF SOLID PROPELLANTS*
87th Symp. of the Propulsion and Energetic Panel of the AGARD: Service Life of
Solid Propellant Systems, Athens, 1996.
- [95] Kuo K., Summerfield M.
*FUNDAMENTALS OF SOLID-PROPELLANT COMBUSTION, PROGRESS IN
ASTRONAUTICS*
Martin Summerfield Series Editor-in-Chief, 90, 1984, pp.181-190

- [96] Bohn M.A., Volk F.
AGING BEHAVIOR OF PROPELLANTS INVESTIGATED BY HEAT GENERATION, STABILIZER CONSUMPTION AND MOLAR MASS DEGRADATION
Propellants, Explos., Pyrotech., 1992, Vol. 17, pp. 171-176
- [97] Bohn M.A.
NC-BASED ENERGETIC MATERIALS STABILITY, DECOMPOSITION AND AGEING
Presentation on the meeting Nitrocellulose supply, Ageing and Characterization, Aldermaston, England, 2007.
- [98] Lurie B.A.
CHEMICAL PROCESSES TYPICAL FOR NITRO-ESTERS IN PROPELLANTS
X Symp.Chem. Probl. Connected Stab.Explosiv., Margretetorp, Sweden, 103, 1995.
- [99] Stojanović R.
ISTRAŽIVANJE KOMPOZITNIH MODIFIKOVANIH DVOBAZNIH RAKETNIH GORIVA NA BAZI HEKSOGENA
Doktorska disertacija, Vojna akademija Bgd, 2004.
- [100] Matečić M.S., Sućeska M.
ARTIFICIAL AGEING OF DOUBLE BASE ROCKET PROPELLANT – EFFECT ON DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009.
- [101] Wilken Jozef
OSNOVE STABILNOSTI MUNICIJE
Interna publikacija, UNDP/SEESAC, Mašinski fakultet Sarajevo, 2011.
- [102] Slaviša Stoiljković
OSNOVE DIJAGNOSTIKOVANJA I PRAĆENJA STANJA KVALITETA MUNICIJE
Međunarodni tehnički seminar, Kragujevac, 2012.g.
- [103] Folly P., Mader P.
PROPELLANT CHEMISTRY
Chimia, 6, 2004, Vol. 58.

- [104] Jelisavac Lj.
HEMIJSKA STABILNOST I VEK UPOTREBE BARUTA I RAKETNIH GORIVA,
Naučno-tehnička informacija, VTI Beograd, 2009.
- [105] De Jong A.I., Verweij A.
HPLC SEPARATION OF DIPHENYLAMINE AND ITS REACTION PRODUCTS WITH NITROGEN OXIDES
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, 154-160, 1988.
- [106] Gholamian F., Chalooosi M. and Hisain S. W.
SEPARATION OF CONFORMERS OF NITRAMINES BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 27, 31-33, 2002.
- [107] Ardrey R. E.,
LIQUID CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY,
JOHN WILEY&SONS LTD, CHICHESTER, England, 2003
- [108] Druet L. and Angers J.
LC/MS STUDIES OF ETHYL CENTRALITE STABILIZED PROPELLANTS,
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, 87-94, 1988.
- [109] Lindblom T., Lagerkvist P., Svensson L. G.,
COMPARISON AND EVALUATION OF MODERN ANALYTICAL METHODS USE FOR STABILITY TESTING OF A SINGLE BASE PROPELLANT,
VII Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explosiv., Smygehamn, Sweden, 247, 1985.
- [110] Hansson J.,
MICROCALORIMETRIC MEASUREMENTS ON SUBSTANCES HAVING SELF IGNITED,
VII Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explosiv., Smygehamn, Sweden, 1985.
- [111] STANAG 4170
PRINCIPLES AND METHODOLOGY FOR THE QUALIFICATION OF EXPLOSIVE MATERIALS FOR MILITARY USE,
Brussels: North Atlantic Treaty Organization, Military Agency for Standardizat., 2001

- [112] AOP-7
MANUAL OF DATA REQUIREMENTS AND TESTS FOR THE QUALIFICATION OF EXPLOSIVE MATERIALS FOR MILITARY USE
(AC/326 Subgroup 1), North Atlantic Treaty Organization, Jun 1, 2003.
- [113] STANAG 4556
EXPLOSIVES: VACUUM STABILITY TEST
Brussels: North Atlantic Treaty Organization
- [114] Graves E. M.,
FIELD-PORTABLE PROPELLANT STABILITY TEST EQUIPMENT,
Army Logistician-Profess. Bulletin of US Army logistic, Vol. 40, Issue 4, 2008.
- [115] Whipple R.
THIN LAYER CHROMATOGRAPHY A FIELD TECHNIQUE FOR PROPELLANT STABILIZER ANALYSIS AND EXPLOSIVES,
Global Demilitariz. Symposium & Exhibition Grand Sierra Resort, Reno, NV, 2007.
- [116] Čolaković M.
PREGLED METODA ZA KONTROLU I PROGNOZIRANJE HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA
Naučno-tehnički pregled, 1984, Vol.34, No.9, str.33
- [117] Štrk T.
ZAMENA KORIŠĆENJA FTALATA U PROIZVODNJI BARUTA
Tehnička informacija, Kompanija „Milan Blagojević“ Lučani, 2011.
- [118] World Intellectual Property Organization
WO/2011/153655 A2, NITROGLYCERINE- FREE- MULTI- PERFORATED HIGH PERFORMING PROPELLANT SYSTEM
Nitrochemie Wimmis AG, 2011.
- [119] Dr Mirjana Anđelković-Lukić
FIZIČKO-HEMIJSKE I DETONACIONE KARAKTERISTIKE NITRAMINSKIH EKSPLOZIVA-RDX, HMX I CL-20
Vojnotehnički glasnik, 6/2002, str. 623-628
- [120] Yadollah Bayat, Fatemeh Hajjghasemali
AN EFFICIENT AND FACILE SYNTHESIS OF CL-20 FROM TADNO USING HNO₃/N₂O₅ AND OPTIMIZATION OF REACTION PARAMETERS BY TAGUCHI METHOD
Propellants, Explosives, Pyrotechnics 41, 893–898, 2016.

- [121] Dr Mirjana Anđelković-Lukić
SINTEZA I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE EKSPLOZIVA HNIW (CL-20)
Vojnotehnički glasnik, 2/2009, str. 86–93
- [122] Anđelković-Lukić M.
TENDENCIJE RAZVOJA BRIZANTNIH EKSPLOZIVA
Vojnotehnički glasnik, 6/1998, str. 681–690
- [123] Blagojević M., Antić G.:
TEHNOLOŠKI POSTUPAK IZRADE I OSNOVNE KARAKTERISTIKE LIVENIH KOMPOZITNIH EKSPLOZIVA NA BAZI PU VEZIVA,
Naučnotehnički pregled, 1989, Vol. XXXIX, Br.7, s.35-39.
- [124] Antić G, Blagojević M.,
ISPITIVANJE POLIURETANSKOG VEZIVA ZA LIVENE KOMPOZITNE EKSPLOZIVE,
Int. dok. TI-903, VTI Beograd, 1987.
- [125] Antić G.
TENDENCIJE RAZVOJA BRIZANTNIH EKSPLOZIVA
Tehnička informacija, Vojnotehnički institut 2012.godine
- [126] Yanguang Wu, Yunjun Luo, Zhen Ge
PROPERTIES AND APPLICATION OF A NOVEL TYPE OF GLYCIDYL AZIDE POLYMER (GAP)-MODIFIED NITROCELLULOSE POWDERS
Propellants, Explosives, Pyrotechnics 40, 67–73, 2015.
- [127] Jeffrey R. Deschamps, Damon A. Parrish
STABILIZATION OF NITRO-AROMATICS
Propellants, Explosives, Pyrotechnics 40, 506–513, 2015.
- [128] Smith M.W., Cliff, M.D.:
NTO-BASED EXPLOSIVE FORMULATIONS: A
Technology Review, DSTO-TR-0796, DSTO, Salisbury, SA, 1999.
- [129] Simić D.
LIVENI TERMOBARIČNI PBX EKSPLOZIVI
Naučnotehnička informacija, VTI, 2016. Vol LIII.

- [130] Yu Zhang, Qian Sun, Kangzhen Xu, Jirong Song, Fengqi Zhao
REVIEW ON THE REACTIVITY OF 1,1-DIAMINO-2,2-DINITROETHYLENE (FOX-7)
Propellants, Explosives, Pyrotechnics 41, 35–52, 2016.
- [131] Waldemar A. TRZCÍŃSKI, Amel BELAADA
1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (DADNE, FOX-7) – PROPERTIES AND FORMULATIONS
Journal of Energetic Materials, 13(2), 527-544, 2016.
- [132] Ilyin V.P. i dr.
THERMOPLASTIC EXPLOSIVE COMPOSITION ON THE BASE OF HEKSANITROHEKSAAZAISOWURTISTAN,
VIII Zababahunski naučni skup, Snežinsk, 5-9. September 2005.
- [133] Bobić N., Simonović R., Drmanić Saša, Nikolić J., Stoiljković S., Terzić N., Milić S.
UTICAJ MIGRACIONIH PROCESA U BARUTNOM PUNJENJU NA KVALITET MINOBACAČKE MUNICIJE
Hemijska industrija 2016. Vol 70.
- [134] SORS 1133,
TRINITROTOLUEN
- [135] SORS 9370/13,
EKSPLOZIV TH-5

BIOGRAFIJA

Nikola Bobić je rođen 01.januara 1963.g u Ličkom Petrovom Selu, u Republici Hrvatskoj, gde je završio osnovnu školu. U periodu 1977-1981. godine, pohađao je gimnaziju u Bihaću i završio je odličnim uspehom.

Tehničku vojnu akademiju Kopnene vojske u Zagrebu, upisao je 1981. godine, smer "Municija i minskoeksplozivna sredstva". Po njenom završetku, 1986. godine, kao proizvedeni poručnik JNA i sa stečenim zvanjem "Diplomirani inženjer tehnološke hemije" angažovan je u nastavnom procesu u Srednjoj vojnoj tehničkoj školi KoV u Zagrebu, iz oblasti municije i minsko-eksplozivnih sredstava.

Od 1992-1999. godine radi u jedinicama Vojske Jugoslavije u oblasti logističke podrške (snabdevanje i održavanje TMS u mirnodopskim i ratnim uslovima, na prostoru bivše SFRJ i sadašnje Republike Srbije). U periodu 2000-2006. godine, obavlja odgovorne logističke dužnosti u operativnim vojnim jedinicama Vojske Jugoslavije i Vojske Srbije.

Od maja 2006. godine zaposlen je u Ministarstvu odbrane Republike Srbije, u Sektoru za materijalne resurse, gde obavlja poslove vezane za oblast eksplozivnih materija, ubojnih sredstava, hemikalija i pogonskih sredstava.

U sklopu redovnog osnovnog, srednjeg i visokog školovanja, pohađao je predavanja iz nemačkog jezika, kojeg delimično govori, piše i prevodi. Tokom radnog veka, pohađao je u dva navrata i kurseve engleskog jezika, stekavši pri tom međunarodni sertifikat "STANAG 2".

U 2008. godini je osposobljen za proveravača sistema menadžmenta kvalitetom, prema SRPS ISO 9001:2001, Sistemi menadžmenta kvalitetom (QMS).

Tokom službovanja u Ministarstvu odbrane bio je čest učesnik stručnih skupova međunarodnog karaktera, na kojima su se razmatrali modaliteti praćenja kvaliteta i bezbednog upravljanja zalihama eksplozivnih materija. U oblasti međunarodnog transporta municije i ostalih opasnih materija, u dva navrata je, 2012. i 2013. godine, kao stručni predavač, angažovan na međunarodnim seminarima regionalnog karaktera.

Radi daljeg usavršavanja u stručnoj oblasti, upisao je doktorske studije na TMF Beograd, studijski program „Hemijsko inženjerstvo“, u okviru kojeg je radio doktorsku disertaciju iz oblasti eksplozivnih materija.

Rezultati njegovog naučnog rada obuhvaćeni su sa nekoliko naučnih radova iz oblasti eksploziva i praćenja kvaliteta baruta i raketnih goriva, objavljenih u časopisima sa međunarodnom recenzijom.

Oženjen je, otac dvoje dece.