

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Saša J. Brzić

**UTICAJ TRI(2,3-
EPOKSIPROPIL)IZOCIJANURATA KAO
VEZUJUĆEG AGENSA NA
KARAKTERISTIKE KOMPOZITNIH
RAKETNIH GORIVA**

doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Saša J. Brzić

**INFLUENCE OF TRIS(2,3-
EPOXYPROPYL)ISOCYANURATE AS
BONDING AGENT ON COMPOSITE
ROCKET PROPELLANT
CHARACTERISTICS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Mentor:

dr **Gordana Ušćumlić**, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

dr **Jasna Đonlagić**, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr **Dušan Antonović**, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr **Zijah Burzić**, naučni savetnik
Vojnotehnički institut, Beograd

Datum odbrane: _____

Ova doktorska disertacija urađena je na Katedrama za organsku hemiju i opštu hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu kao i u laboratorijama Sektora za materijale i zaštitu Vojnotehničkog instituta. Žleo bih da se zahvalim prof. dr Gordani Ušćumlić na svesrdno ukazanoj pomoći i podršci prilikom izrade disertacije. Posebno se zahvaljujem prof. dr Jasni Đonlagić na podršci, nesebičnoj pomoći i korisnim savetima koje mi je pružala tokom planiranja i izrade eksperimentalnog dela kao i tokom pisanja disertacije.

Zahvalnost za pomoć u izradi eksperimentalnog dela ovog rada dugujem Krivokapić Goranu, Miljković Aleksandru, Pajić Radisavu, Rakić Vladimiru, Rodić Vesni, Spasov Toši, Tasić Dimitriju, Uzelac Mirku, Bogosavljević Marici, Dimić Mirjani i Karišik Nataši.

Mojim roditeljima, sestrama Snežani i Suzani, supruzi Ivani, ćerkama Valentini i Nikolini posebno se zahvaljujem za razumevanje i ljubav koju su mi pružili tokom izrade disertacije.

UTICAJ TRI(2,3- EPOKSIPROPIL)IZOCIJANURATA KAO VEZUJUĆEG AGENSA NA KARAKTERISTIKE KOMPOZITNIH RAKETNIH GORIVA

Rezime

Postupkom livenja izrađeni su uzorci kompozitnog raketnog goriva (KRG) i gorivno-vezivne komponente (GVK) na bazi karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila) (CTBN). Kao umrežavajući agensi korišćeni su triglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina, komercijalne oznake EPON 812 kao i poliglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina, komercijalne oznake LX 112. U cilju poboljšanja mehaničkih karakteristika, u KRG se tokom izrade dodaju vezivna sredstva (vezujući ili bonding agensi) koja omogućavaju ostvarivanje bolje veze između čestica neorganskog oksidatora i organskog polimernog veziva. Kako su se do sada vezujući agensi koristili pri izradi KRG na bazi hidroksi-terminiranog poli(butadiena), u radu je ispitivana mogućnost upotrebe ovih agenasa pri izradi KRG na bazi pretpolimera sa karboksilnim funkcionalnim grupama.

U radu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja tri(2,3-epoksi-propil)izocijanurata (TEIC) u funkciji vezujućeg agenasa na karakteristike kompozitnog raketnog goriva odnosno gorivno-vezivne komponente na bazi karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila) (CTBN). Kao oksidator korišćen je amonijum-perhlorat (AP). Udeo vezujućeg agenasa variran je od 0,1 do 0,5 mas.% goriva, odnosno veziva. Ispitivan je uticaj vezujućeg agenasa na vremenske zavisnosti prividnog viskoziteta i gustine goriva. Izvršena je mehanička karakterizacija na sobnoj temperaturi. Analiza rezultata dobijenih mehaničkom karakterizacijom pokazuje da su poboljšanja mehaničkih karakteristika najizraženija kod uzorka goriva koji sadrži 0,5 mas.% TEIC. Na sobnoj temperaturi ostvaren je porast vrednosti zatezne čvrstoće od 98% u odnosu na referentni uzorak (uzorak bez vezujućeg agenasa). Istovremeno, ostvareno je sniženje vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili za 19%. Sniženje vrednosti izduženja nije poželjno, ali obzirom na vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili i izduženja pri prekidu referentnog uzorka koje iznose 55%, odnosno 70%, i uslovljene su visokom vrednošću molarne mase pretpolimera, sniženje ovih vrednosti primenom TEIC ne utiče na performanse goriva.

Mehanička karakterizacija proširena je dinamičko-mehaničkom termalnom analizom (DMTA) i ispitivanjem udarne žilavosti. U okviru ispitivanja viskoelastičnih karakteristika, analizirane su temperaturne i frekvencione zavisnosti parametara reološkog ponašanja (modul sačuvane energije, G' , modul izgubljene energije, G'' , tangens ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)=G''/G'$ i temperature ostakljivanja, T_g). Na krivama temperaturne zavisnosti $\text{tg}(\delta)$ uočeno je prisustvo osnovnog i sekundarnog relaksacionog procesa. Relaksacioni proces na nižim temperaturama, u intervalu od -70 °C do -55 °C, koji uključuje kooperativne pokrete segmenata polimerne mreže, odnosi se na temperaturnu oblast ostakljivanja. Uočava se i sekundarni relaksacioni proces, dosta izraženiji, zabeležen u temperaturnom intervalu od -15 °C do 80 °C. Za razliku od prethodnog, ovaj relaksacioni proces se odnosi na oblast ograničene pokretljivosti polimernih lanaca. Ovo ograničenje uzrokovano je postojanjem, kako krutih segmenata

polimerne mreže tako i interakcijom čestica amonijum-perhlorata i segmenata nastale polimerne mreže.

Na osnovu dobijenih termograma DMTA nije uočen uticaj primenjenih vezujućih agenasa na temperaturu ostakljivanja ispitivanih uzoraka veziva i goriva. Za sve ispitivane uzorke veziva, bez obzira na udeo vezujućeg agensa, vrednosti temperature ostakljivanja se nalaze u uskoj temperaturnoj oblasti oko $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok su ove vrednosti kod uzoraka goriva nešto niže i iznose oko $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Frekvencione zavisnosti parametara reološkog ponašanja eksperimentalno su određene u temperaturnom opsegu od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ za ispitivane uzorke veziva, odnosno od $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ za ispitivane uzorke goriva. Primenom principa temperaturno-vremenske superpozicije, pomoću faktora pomeraja, konstruisane su zbirne (master) krive ($\log G'$ vs $\log \omega$ i $\log G''$ vs $\log \omega$), koje prekrivaju znatno širi interval frekvencija u odnosu na onaj u kome je vršeno merenje. Izborom $T_0 = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ za referentnu temperaturu, određene su konstante Williams-Landel-Ferry-jeve (WLF) jednačine, na osnovu kojih su izračunate vrednosti udela slobodne zapremine na temperaturi ostakljivanja i koeficijenta toplotnog širenja slobodne zapremine iznad temperature ostakljivanja. Razmatran je izbor referentne temperature, a izborom temperature ostakljivanja za referentnu temperaturu, eksperimentalno i računski su određene konstante WLF jednačine. Izvršena je komparacija dobijenih vrednosti sa "univerzalnim" vrednostima.

Posebna pažnja posvećena je određivanju prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije ispitivanih uzoraka. Ove vrednosti su određene, kako na osnovu temperaturne zavisnosti faktora pomeraja (WLF jednačina), tako i na osnovu frekvencione zavisnosti položaja relaksacionih procesa (Arrhenius-ov izraz). Izračunate su vrednosti prividne energije aktivacije osnovnog i sekundarnog relaksacionog prelaza. Izvršena je komparacija dobijenih vrednosti. Odstupanje je izraženije za veći udeo vezujućeg agensa. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa pretpostavkom da tri(2,3-epoksipropil)izocijanurat utiče na formiranje polimerne mreže. Takođe, utiče na smanjenje pokretljivosti makromolekulskih lanaca što se može objasniti formiranjem intermolekulskih vodoničnih veza segmenata nastale polimerne mreže sa česticama amonijum-perhlorata. Ovo je u saglasnosti sa dobijenim vrednostima udela slobodne zapremine na temperaturi ostakljivanja i koeficijenta toplotnog širenja slobodne zapremine iznad temperature ostakljivanja.

Iako u literaturi nisu navedeni podaci koji ukazuju na korišćenje vezujućih agenasa, na osnovu analize rezultata dobijenih u ovom radu čini se opravdana upotreba ove vrste dodataka tokom izrade kompozitnog raketnog goriva na bazi karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila) kao prepolimera.

Ključne reči: karboksi-terminirani poli(butadiene-co-akrilonitril), kompozitno raketno gorivo, viskoelastična svojstva, temperatura ostakljivanja, vezujući agens

Naučna oblast: Hemijske nauke

Uža naučna oblast: Organska hemija

UDK broj: 547:623.52

INFLUENCE OF TRIS(2,3-EPOXYPROPYL) ISOCYANURATE AS BONDING AGENT ON COMPOSITE ROCKET PROPELLANT CHARACTERISTICS

Summary

Composite rocket propellant (CRP) and composite rocket propellant binder (CRPB) test samples, based on carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) were prepared by casting technique. As curing agents, triglycidyl ether of glycerol and epichlorhydrin, commercially known as EPON 812 and polyglycidyl ether of glycerol and epichlorhydrin, commercially known as LX 112 were used. In order to improve mechanical characteristics, during homogenization of composite propellant, the bonding agents are added, which increase the interaction between inorganic oxidizer particles and organic polymer-based binder. Although the bonding agents are typically used in hydroxyl-terminated poly(butadiene)-based composite propellant, the dissertation considers the possibility of using these additives within the carboxyl-terminated prepolymer-based composite rocket propellant.

The investigation results of influence tris(2,3-epoxypropyl)isocyanurate (TEIC) as bonding agent on the carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)-based composite rocket propellant and corresponding propellant binder characteristics are presented in this study. As oxidizer, ammonium perchlorate (AP) is used. Tris(2,3-epoxypropyl)isocyanurate content varied from 0.1 to 0.5 wt.% of the total mass of the investigated propellant and corresponding binder. The influence of the bonding agent on the time dependent apparent viscosity as also density values of tested composite propellant was investigated. Mechanical characterization was performed at room temperature. Analysis of the results obtained by mechanical characterization shows that the highest effectiveness is observed with TEIC at 0.5 wt.%. Compared to reference propellant composition (composition without bonding agent), at room test temperature, an increase of tensile strength value of 98% was recorded. At the same time, reduction of the strain at maximum load value for 19% is observed. The reduction of both strain values is not desirable, although the values of the strain at maximum load and the strain at break of the reference composite propellant composition are 55% and 70%, respectively. These values are primarily caused by the prepolymer molecular weight.

Mechanical characterization was extended with dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) and impact toughness testing. Viscoelastic characterization consisted of temperature and frequency dependences of rheological behavior parameters (storage modulus, G' , loss modulus, G'' , loss factor, $\tan(\delta)=G''/G'$) and glass-rubber transition temperature, T_g). It was observed that all the propellant samples have shown two relaxation processes in the tested temperature range. The relaxation process, positioned between -70 °C and -55 °C, is attributed to the main glass transition temperature. This relaxation process involves the release of the cooperative segmental motions of the formed polymer network. The second relaxation process, observed between -15 °C and 80 °C, is related to the motions within the hard segment units or the mobility-restricted, soft segment regions. Considering the DMTA thermograms, no change in the

main glass transition temperature of tested samples is observed on varying the content of the bonding agent. The glass transition temperature, T_g , of all of the tested propellant binders was around $-50\text{ }^\circ\text{C}$, while these value for the tested propellant samples was around $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Frequency dependences of rheological behavior parameters were experimentally determined in the temperature range from $-50\text{ }^\circ\text{C}$ to $20\text{ }^\circ\text{C}$ and from $-80\text{ }^\circ\text{C}$ to $40\text{ }^\circ\text{C}$ (for propellant binder and propellant samples, respectively). Using time-temperature superposition principle, master curves ($\log G' \text{ vs } \log \omega$ and $\log G' \text{ vs } \log \omega$) were created, reaching broader frequency interval in comparison to that used in the measurements. By choosing the temperature $T_0 = -20\text{ }^\circ\text{C}$ to be the reference one, the Williams-Landel-Ferry (WLF) equation constants were determined. Further, material constants, fractional free volume at the glass transition temperature and thermal coefficient of free volume expansion were calculated. The selection of the reference temperature was discussed, while choosing the glass transition temperature to be the reference one, WLF equation constants were determined experimentally and by calculation. The obtained values were compared to "universal" ones. Special attention is paid to the determination of the apparent activation energy of viscoelastic relaxation of the tested samples. These values were determined based on temperature dependence of shift factors (WLF equation) also based on frequency dependence of relaxation process position (Arrhenius term). Values of apparent activation energy of main and secondary relaxation process were calculated. The comparison of obtained values is carried out. The deviation is more pronounced for the higher bonding agent. The results are consistent with assumption that tris(2,3-epoxypropyl)isocyanurate affects the polymer network formation. Also, TEIC affects the decreasing of macromolecular chains mobility, because of intermolecular hydrogen interactions between polymer network segments and ammonium perchlorate particles. This is in accordance with the obtained values of fractional free volume at the glass transition temperature and thermal coefficient of free volume expansion above the glass transition temperature. Although there is no support in the literature, it can be stated that, based on the analysis of the results obtained in this dissertation, the use of these types of bonding agents during the homogenization of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)-based composite propellants is quite justified.

Keywords: carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile), composite rocket propellant, viscoelastic properties, glass transition temperature, bonding agent

Scientific area: Chemistry science

Scientific sub-area: Organic chemistry

UDK number: 547:623.52

SADRŽAJ

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

SPISAK SLIKA

SPISAK SHEMA

SPISAK TABELA

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DEO | 4 |
| 2.1. Raketna goriva | 4 |
| 2.2. Čvrsta raketna goriva | 5 |
| 2.3. Kompozitna raketna goriva (KRG)..... | 7 |
| 2.3.1. Sastav i struktura KRG | 8 |
| 2.3.2. Oksidator..... | 10 |
| 2.3.3. Gorivno-vezivna komponenta (GVK)..... | 16 |
| 2.4. Vezujući (bonding) agensi..... | 32 |
| 2.5. Reološka karakterizacija kompozitnog raketnog goriva | 37 |
| 2.5.1. Dinamičko-mehanička termalna analiza (DMTA)..... | 39 |
| 2.5.2. Temperatura ostakljivanja..... | 44 |
| 2.5.3. Tangens ugla gubitaka i njegovo značenje | 48 |
| 2.6. Uticaj temperature na vremenski zavisna mehanička svojstva polimera | 51 |
| 2.6.1. Doolittle-ova jednačina..... | 52 |
| 2.6.2. Williams-Landell-Ferry-jeva (WLF) jednačina | 54 |
| 2.7. Prividna energija aktivacije viskoelastične relaksacije | 61 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DEO | 64 |
| 3.1. Sinteza tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata | 64 |
| 3.2. Sinteza N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoina | 65 |
| 3.3. Izbor kompozitnog raketnog goriva | 68 |
| 3.3.1. Definisavanje oksidatora | 68 |
| 3.3.2. Sirovine za izradu uzoraka GVK i KRG | 70 |
| 3.3.3. Izrada uzoraka GVK i KRG..... | 72 |
| 3.4. Metode karakterizacije | 77 |
| 3.4.1. Viskozitet neumreženog KRG | 77 |
| 3.4.2. Gustina KRG..... | 77 |
| 3.4.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) | 78 |
| 3.4.4. Gustina umreženosti GVK..... | 79 |
| 3.4.5. Sol-gel analiza KRG i GVK | 80 |
| 3.4.6. Mehaničke karakteristike KRG i GVK | 81 |
| 3.4.7. Udarne žilavost KRG | 81 |
| 3.4.8. Dinamičko-mehanička termalna analiza (DMTA)..... | 82 |
| 3.4.9. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) | 85 |

| | |
|--|------------|
| 4. REZULTATI I DISKUSIJA | 86 |
| 4.1. Ispitivanje prividnog viskoziteta neumreženog KRG | 87 |
| 4.1.1. Prividni viskozitet uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812 | 87 |
| 4.1.2. Prividni viskozitet uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112 | 89 |
| 4.2. Ispitivanje gustine i tvrdoće uzoraka KRG..... | 90 |
| 4.3. Rezultati sol-gel analize | 91 |
| 4.3.1. Sol-gel analiza uzoraka GVK na bazi CTBN-LX 112 | 92 |
| 4.3.2. Sol-gel analiza uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812 | 94 |
| 4.3.3. Sol-gel analiza uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112 | 95 |
| 4.4. Stepen bubrenja i gustina umreženosti uzoraka GVK | 96 |
| 4.5. Određivanje mehaničkih karakteristika GVK i KRG testom istezanja..... | 97 |
| 4.5.1. Mehaničke karakteristike ispitivanih uzoraka GVK | 98 |
| 4.5.2. Mehaničke karakteristike ispitivanih uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812 | 99 |
| 4.5.3. Mehaničke karakteristike ispitivanih uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112 | 100 |
| 4.6. Ispitivanje morfologije gorivno-vezivne komponente sa različitim sadržajem TEIC skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM)..... | 104 |
| 4.7. Ispitivanje udarne žilavosti uzoraka KRG..... | 105 |
| 4.8. Ispitivanje dinamičko-mehaničkih svojstava uzoraka GVK i KRG | 110 |
| 4.8.1. Zavisnosti dinamičkih reoloških veličina od amplitude deformacije..... | 111 |
| 4.8.2. Temperature zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka GVK.. | 117 |
| 4.8.3. Temperature zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812 | 121 |
| 4.8.4. Temperature zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112 | 128 |
| 4.8.5. Poređenje temperaturnih zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka GVK i KRG | 132 |
| 4.8.6. Frekvencione zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka GVK i KRG..... | 134 |
| 4.8.7. Prividna energija aktivacije viskoelastične relaksacije | 152 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 162 |
| 6. LITERATURA | 167 |
| IZJAVA O AUTORSTVU | 175 |
| IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKOG RADA | 176 |
| IZJAVA O KORIŠĆENJU..... | 177 |

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

| | |
|-----------------|--|
| DRG | Dvobazno raketno gorivo |
| KRG | Kompozitno raketno gorivo |
| AP | Amonijum-perhlorat |
| GVK | Gorivno-vezivna komponenta |
| CTPB | Karboksi-terminirani poli(butadien) |
| HTPB | Hidroksi-terminirani poli(butadien) |
| CTBN | Karboksi-terminirani poli(butadien-co-akrilonitril) |
| EPON 812 | Triglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina |
| LX 112 | Poliglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina |
| TEIC | Tri(2,3-epoksipropil)izocijanurat |
| DGH | N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoin |
| DSD | Desetih delova na sto delova prepolimera |
| SEM | Skenirajuća elektronska mikroskopija |
| DMTA | Dinamičko-mehanička termalna analiza |
| DSC | Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija |
| η | Prividni viskozitet |
| ρ_{sr} | Srednja vrednost gustine |
| mas.% | Maseni procenat vezujućeg agensa |
| N | Gustina umreženosti |
| S_{prop} | Procentualni udeo ukupne ekstrahovane sol frakcije u odnosu na masu uzorka KRG |
| S_{poly} | Udeo polimernog dela od ukupne ekstrahovane sol frakcije uzorka KRG |
| E_{total} | Ukupno ekstrahovana masa |
| E_{poly} | Udeo polimerne faze od ukupno ekstrahovane sol frakcije |
| C | Relativna gustina umreženosti |
| σ_m | Zatezna čvrstoća |
| ε_m | Relativno izduženje pri maksimalnoj sili |
| ε_r | Relativno izduženje pri prekidnoj sili |
| E | Young-ov modul elastičnosti |
| I | Udarna žilavost |

| | |
|-----------------------------------|--|
| G^* | Kompleksni modul smicanja |
| G' | Modul sačuvane energije pri smicanju |
| G'' | Modul izgubljene energije pri smicanju |
| δ | Ugao gubitaka (fazni ugao) ili fazna razlika između primenjene deformacije i izmerenog napona |
| $\text{tg}(\delta)$ | Tangens ugla gubitaka |
| T | Temperatura |
| W_1 | Širina relaksacionog prelaza u oblasti ostakljivanja |
| W_2 | Širina relaksacionog prelaza na višim temperaturama |
| $\text{tg}(\delta)_{\text{max1}}$ | Maksimalna vrednost $\text{tg}(\delta)$ u oblasti ostakljivanja |
| $\text{tg}(\delta)_{\text{max2}}$ | Maksimalna vrednost $\text{tg}(\delta)$ na višim temperaturama |
| T_g | Temperatura ostakljivanja |
| T_0 | Referentna temperatura |
| a_T | Faktor pomeraja |
| C_1 | Konstanta WLF jednačine za referentnu temperaturu T_0 |
| C_2 | Konstanta WLF jednačine za referentnu temperaturu T_0 |
| $C_{1,g}$ | Konstanta WLF jednačine za referentnu temperaturu T_g |
| $C_{2,g}$ | Konstanta WLF jednačine za referentnu temperaturu T_g |
| α_f | Koeficijent toplotnog širenja slobodne zapremine iznad T_g |
| f | Udeo slobodne zapremine |
| f_g | Udeo slobodne zapremine na T_g |
| B | Konstanta Doolittle-ove jednačine |
| E_a (WLF) | Energija aktivacije viskoelastične relaksacije izračunata na osnovu temperaturne zavisnosti faktora pomeraja |
| E_a (Arrhenius) | Energija aktivacije viskoelastične relaksacije izračunata na osnovu frekvencione zavisnosti položaja relaksacionih procesa |

SPISAK SLIKA

| | | |
|--------------------|--|----|
| Slika 2.1. | Raketni motor (RM) sa čvrstim raketnim gorivom | 5 |
| Slika 2.2. | Mlin Micro pull ACM-10 (mlin čekićar) | 14 |
| Slika 2.3. | Rotor Micro pull ACM-10 mlina | 14 |
| Slika 2.4. | Izgled čestica AP srednjeg prečnika 200 μm | 14 |
| Slika 2.5. | Izgled čestica AP srednjeg prečnika 10 μm | 14 |
| Slika 2.6. | Sušnica sa vodenim omotačem | 15 |
| Slika 2.7. | Raspodela veličine čestica samlevenog amonijum-perhlorata: a) kumulativna kriva i b) diferencijalna kriva..... | 16 |
| Slika 2.8. | Rotirajući vektor napona i razlaganje vektora na dve komponente u dinamičko-mehaničkom eksperimentu..... | 39 |
| Slika 2.9. | Oblasti viskoelastičnog ponašanja tipičnog KRG prikazane na logaritamskom dijagramu u funkciji temperature | 41 |
| Slika 2.10. | Prikaz zavisnosti zapremine amorfnog polimera od temperature..... | 46 |
| Slika 2.11. | Zbirne (master) krive a) formirane pomeranjem izotermalnih segmenata i b) na različitim izabranim temperaturama T_0 | 56 |
| Slika 3.1. | Raspodela veličine čestica samlevenog amonijum-perhlorata: a) kumulativna kriva i b) diferencijalna kriva..... | 69 |
| Slika 3.2. | Izgled homogenizovane mase KRG | 75 |
| Slika 3.3. | Izgled umreženog uzorka GVK | 76 |
| Slika 3.4. | Rotacioni Brookfield viskozimetar sa Griffinovom čašom za merenje prividnog viskoziteta neumreženog KRG | 77 |
| Slika 3.5. | Pribor za određivanje gustine na Mohr-ovoj vagi..... | 78 |
| Slika 3.6. | Ekstraktori po Soksletu..... | 80 |
| Slika 3.7. | Rotacioni vakuum uparivač | 80 |
| Slika 3.8. | Kidalice INSTRON 1122 | 81 |
| Slika 3.9. | Mehanički spektrometar model "RMS-605"..... | 82 |
| Slika 3.10. | Modularni kompaktni reometar MCR-302 opremljen sa komorom za regulisanje temperature..... | 83 |
| Slika 4.1. | Vremenska zavisnost prividnog viskoziteta uzoraka goriva na bazi CTBN-EPON 812 | 88 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Slika 4.2. | Vremenska zavisnost prividnog viskoziteta uzoraka goriva na bazi CTBN-LX 112 | 89 |
| Slika 4.3. | Zavisnost sol frakcije od masenog udela vezujućih agenasa u ispitivanim uzorcima GVK i KRG..... | 94 |
| Slika 4.4. | Izgled uzorka veziva nakon 48 časova u toluenu..... | 97 |
| Slika 4.5. | Zavisnost mehaničkih karakteristika uzoraka goriva sa TEIC od gustine umreženosti..... | 102 |
| Slika 4.6. | Zavisnost mehaničkih karakteristika uzoraka goriva sa DGH od gustine umreženosti..... | 103 |
| Slika 4.7. | Zavisnost mehaničkih karakteristika uzoraka goriva sa LX 112 od gustine umreženosti..... | 104 |
| Slika 4.8. | SEM mikrofotografije referentnog uzorka GVK i uzoraka GVK sa različitim sadržajem TEIC | 104 |
| Slika 4.9. | Temperaturne zavisnosti udarne žilavosti od gustine umreženosti ispitivanih uzoraka KRG sa TEIC..... | 105 |
| Slika 4.10. | Temperaturne zavisnosti udarne žilavosti od gustine umreženosti ispitivanih uzoraka KRG sa DGH..... | 107 |
| Slika 4.11. | Zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije uzorka veziva VLX _{1,2-00} od amplitude deformacije | 112 |
| Slika 4.12. | Zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije uzorka goriva GLX _{1,5-00} od amplitude deformacije..... | 112 |
| Slika 4.13. | Zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije uzorka goriva GLX _{1,5-00} od amplitude deformacije..... | 114 |
| Slika 4.14. | Uticaj udela TEIC na plato vrednosti modula sačuvane energije uzoraka goriva na bazi CTBN-LX 112 | 116 |
| Slika 4.15. | Uticaj udela TEIC na plato vrednosti modula izgubljene energije uzoraka goriva na bazi CTBN-LX 112 | 116 |
| Slika 4.16. | Karakteristične vrednosti reoloških parametara referentnog uzorka VLX _{1,2-00} prikazane na termogramu DMTA ($\omega=6,28 \text{ rads}^{-1}=1 \text{ Hz}$)..... | 118 |
| Slika 4.17. | Temperaturne zavisnosti a) tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$, b) modula izgubljene energije (G'') i c) modula sačuvane energije (G') ispitivanih uzoraka veziva..... | 120 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Slika 4.18. | Karakteristične vrednosti reoloških parametara referentnog uzorka GEP _{1,2-00} prikazane na termogramu DMTA ($\omega=6,28 \text{ rads}^{-1}=1 \text{ Hz}$) | 121 |
| Slika 4.19. | Temperaturne zavisnosti a) tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$, b) modula izgubljene energije (G'') i c) modula sačuvane energije (G') referentnog uzorka goriva kao i uzoraka goriva koji sadrže TEIC i DGH, respektivno..... | 124 |
| Slika 4.20. | Karakteristične vrednosti reoloških parametara referentnog uzorka GLX _{1,2-00} prikazane na termogramu DMTA ($\omega=6,28 \text{ rads}^{-1}=1 \text{ Hz}$)..... | 129 |
| Slika 4.21. | Temperaturne zavisnosti a) modula sačuvane energije (G'), b) modula izgubljene energije (G'') i c) tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$ referentnog uzorka goriva GLX _{1,2-00} kao i uzoraka goriva koji sadrže TEIC | 131 |
| Slika 4.22. | Temperaturne zavisnosti a) tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$, b) modula izgubljene energije (G'') i c) modula sačuvane energije (G') referentnog uzorka goriva i odgovarajućeg uzorka veziva, GLX _{1,2-00} i VLX _{1,2-00} , respektivno | 133 |
| Slika 4.23. | Frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije pri smicanju uzorka VLX _{1,2-00} na različitim temperaturama ispitivanja..... | 135 |
| Slika 4.24. | Frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije pri smicanju uzorka GLX _{1,5-00} na različitim temperaturama ispitivanja..... | 136 |
| Slika 4.25. | Frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije uzorka veziva VLX _{1,2-00} na različitim temperaturama ispitivanja i odgovarajuća zbirna kriva na $T_0=-20 \text{ °C}$ nakon uvođenja faktora pomeraja | 137 |
| Slika 4.26. | Frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije uzorka goriva GLX _{1,5-00} na različitim temperaturama ispitivanja i odgovarajuća zbirna kriva na $T_0=-20 \text{ °C}$ nakon uvođenja faktora pomeraja | 138 |
| Slika 4.27. | Uticaj izbora referentne temperature na oblik i položaj zbirne krive modula sačuvane energije za uzorak goriva GLX _{1,5-00} | 139 |
| Slika 4.28. | Zbirne krive frekvencione zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije uzorka veziva VLX _{1,2-00} redukovane na $T_0=-20 \text{ °C}$ | 140 |
| Slika 4.29. | Zbirne krive frekvencione zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije uzorka goriva GLX _{1,5-00} redukovane na $T_0=-20 \text{ °C}$ | 140 |
| Slika 4.30. | Temperaturna zavisnost $\log a_T$ uzorka goriva GLX _{1,5-00} | 142 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Slika 4.31. | Postupak linearizovanja eksperimentalnih vrednosti faktora pomeraja u cilju izračunavanja konstanti WLF jednačine | 143 |
| Slika 4.32. | Temperaturna zavisnost vrednosti $\log a_T$ uzorka goriva $GLX_{1,5-00}$ dobijenih eksperimentalnim i računskim putem | 144 |
| Slika 4.33. | Temperaturna zavisnost vrednosti $\log a_T$ uzorka goriva $GEP_{1,2-00}$ dobijenih eksperimentalnim i računskim putem | 145 |
| Slika 4.34. | Linearizovanje eksperimentalnih vrednosti faktora pomeraja prema jednačini (4.21) za uzorak $VLX_{1,2-00}$ u cilju provere izbora vrednosti T_{inf} | 148 |
| Slika 4.35. | Linearizovanje eksperimentalnih vrednosti faktora pomeraja prema jednačini (4.21) za uzorak $GLX_{1,5-00}$ u cilju provere izbora vrednosti T_{inf} | 149 |
| Slika 4.36. | Temperaturne zavisnosti na različitim ugaonim frekvencijama za uzorak $GLX_{1,5-00}$ u cilju određivanja prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije..... | 152 |
| Slika 4.37. | Temperaturne zavisnosti na različitim ugaonim frekvencijama za uzorak $GEP_{1,2-00}$ u cilju određivanja prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije..... | 153 |
| Slika 4.38. | Arrhenius-ove zavisnosti ispitivanih uzoraka goriva u cilju određivanja prividne energije aktivacije osnovnog relaksacionog prelaza..... | 155 |
| Slika 4.39. | Arrhenius-ove zavisnosti ispitivanih uzoraka goriva u cilju određivanja prividne energije aktivacije sekundarnog relaksacionog prelaza..... | 155 |
| Slika 4.40. | Uticaj udela vezujućeg agensa na vrednosti prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije izračunate na osnovu WLF jednačine | 158 |
| Slika 4.41. | Uticaj udela vezujućeg agensa na vrednosti prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije izračunate na osnovu Arrhenius-ovog izraza | 159 |
| Slika 4.42. | Uticaj udela vezujućeg agensa na vrednosti prividne energije aktivacije sekundarnog relaksacionog prelaza..... | 159 |

| | |
|--|-----|
| Slika 4.43. Zavisnost udela slobodne zapremine i koeficijenta toplotnog širenja slobodne zapremine od udela vezujućeg agensa u okviru uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112 | 161 |
|--|-----|

SPISAK SHEMA

| | |
|---|----|
| Shema 2.1. Hemijska struktura polisulfida | 17 |
| Shema 2.2. Hemijska struktura poli(butadien-co-akrilne kiseline)..... | 19 |
| Shema 2.3. Hemijska struktura poli(butadien-co-akrilne kiseline-co-akrilonitrila) | 19 |
| Shema 2.4. Nastajanje poliuretana iz poliola i diizocijanata | 20 |
| Shema 2.5. Konfiguracija prikazana u obliku <i>cis</i> -, <i>trans</i> - i <i>vinil</i> - strukturnih jedinica..... | 22 |
| Shema 2.6. Proizvod umrežavanja prepolimera sa nasumičnim rasporedom funkcionalnih grupa..... | 22 |
| Shema 2.7. Proizvod umrežavanja prepolimera sa teleheličnim rasporedom funkcionalnih grupa..... | 22 |
| Shema 2.8. Hemijska struktura karboksi-terminiranog poli(butadiena)..... | 23 |
| Shema 2.9. Hemijska struktura karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila) | 25 |
| Shema 2.10. Hemijska struktura hidroksi-terminiranog poli(butadiena) | 25 |
| Shema 2.11. Reakcija CTPB i MAPO..... | 28 |
| Shema 2.12. Reakcija CTPB i EPON 812 | 30 |
| Shema 2.13. Reakcija karboksilne grupe prepolimera i epoksi grupe umrežavajućeg agensa-formiranje β -hidroksipropilestra | 30 |
| Shema 2.14. Reakcija epoksi grupe i sekundarnih hidroksilnih grupa..... | 30 |
| Shema 2.15. Reakcija HTPB i IPDI | 31 |
| Shema 2.16. Hemijska struktura dimetilhidantoina i mogućih funkcionalnih grupa..... | 35 |
| Shema 2.17. Hemijska struktura N,N'-di(2-hidroksietil)-4,4-dimetilhidantoina (DHE) | 36 |
| Shema 2.18. Hemijska struktura izocijanurata i mogućih funkcionalnih grupa | 36 |
| Shema 3.1. Reakcija nastajanja tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata..... | 65 |
| Shema 3.2. Hemijska struktura prepolimera korišćenog za izradu GVK i KRG..... | 71 |
| Shema 3.3. Hemijska struktura umrežavajućih agenasa korišćenih za izradu GVK i KRG..... | 71 |
| Shema 3.4. Hemijska struktura vezujućih agenasa korišćenih za izradu GVK i KRG..... | 72 |

| | |
|--|-----|
| Shema 4.1. Uspostavljanje vodoničnih veza TEIC kao dela polimerne mreže sa amonijum-perhloratom | 160 |
|--|-----|

SPISAK TABELA

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1. Komponente koje se koriste za izradu DRG..... | 6 |
| Tabela 2.2. Karakteristike start raketnih motora..... | 8 |
| Tabela 2.3. Komponente za izradu kompozitnog raketnog goriva..... | 9 |
| Tabela 2.4. Karakteristike oksidatora korišćenih za izradu kompozitnog raketnog goriva..... | 11 |
| Tabela 2.5. Karakteristike polimera za izradu gorivno-vezivne komponente KRG..... | 18 |
| Tabela 2.6. Komercijalne oznake i proizvođači karboksi-terminiranog poli(butadiena)..... | 24 |
| Tabela 2.7. Karakteristike CTPB pretpolimera za izradu gorivno-vezivne komponente..... | 24 |
| Tabela 2.8. Fizičke i hemijske karakteristike gorivno-vezivne komponente na bazi butadiena..... | 26 |
| Tabela 2.9. Umrežavajući agensi aziridinskog tipa za umrežavanje karboksi-funkcionalnih pretpolimera..... | 27 |
| Tabela 2.10. Umrežavajući agensi epoksidnog tipa za umrežavanje karboksi-funkcionalnih pretpolimera..... | 29 |
| Tabela 2.11. Neka fizička i mehanička svojstva čvrstih raketnih goriva..... | 33 |
| Tabela 2.12. Odnos između tangensa ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)$ i ponašanja materijala..... | 49 |
| Tabela 2.13. Vrednosti konstanti WLF jednačine i fizičkih svojstava različitih sistema pretpolimer-umrežavajući agens..... | 60 |
| Tabela 3.1. Fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih vezujućih agenasa..... | 66 |
| Tabela 3.2. FTIR spektroskopski podaci sintetisanih vezujućih agenasa..... | 66 |
| Tabela 3.3. ^1H NMR spektroskopski podaci sintetisanih vezujućih agenasa..... | 67 |
| Tabela 3.4. UV spektroskopski podaci sintetisanih vezujućih agenasa..... | 67 |
| Tabela 3.5. Fizičko-hemijske karakteristike amonijum-perhlorata..... | 68 |
| Tabela 3.6. Srednji prečnik čestica i specifična površina sitne frakcije amonijum-perhlorata..... | 70 |
| Tabela 3.7. Karakteristike pretpolimera i umrežavajućih agenasa korišćenih za izradu uzoraka GVK i KRG..... | 72 |
| Tabela 3.8. Ispitivani uzorci GVK i KRG..... | 74 |
| Tabela 3.9. Program homogenizacije ispitivanih uzoraka goriva..... | 76 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.1. Srednje vrednosti gustine i tvrdoće ispitivanih uzoraka goriva | 91 |
| Tabela 4.2. Izračunate vrednosti S_{prop} , S_{poly} i C , dobijene sol-gel analizom ispitivanih uzoraka veziva i goriva..... | 93 |
| Tabela 4.3. Vrednosti gustine umreženosti, N , i zapreminske frakcije veziva, v_r , ispitivanih uzoraka GVK | 97 |
| Tabela 4.4. Srednje vrednosti mehaničkih karakteristika ispitivanih uzoraka GVK i KRG na $T=20$ °C. SD: standardna devijacija | 98 |
| Tabela 4.5. Vrednosti parametara $\Delta\sigma_{mx}$, $\Delta\varepsilon_{mx}$ i $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ ispitivanih uzoraka goriva..... | 101 |
| Tabela 4.6. Rezultati korelacije udarne žilavosti KRG i $\text{tg}(\delta)$ | 109 |
| Tabela 4.7. Izračunate vrednosti faktora nelinearnog ponašanja i referentnih dinamičkih reoloških veličina ispitivanih uzoraka GVK i KRG | 115 |
| Tabela 4.8. Vrednosti $\text{tg}(\delta)_{max}$ i T_g određene na osnovu zavisnosti G'' , G' , $\text{tg}(\delta)$ kao i DSC dijagrama..... | 126 |
| Tabela 4.9. Vrednosti WLF konstanti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ ispitivanih uzoraka veziva i goriva | 147 |
| Tabela 4.10. Eksperimentalne vrednosti WLF konstanti i konstanti slobodne zapremine ispitivanih uzoraka veziva i goriva..... | 150 |
| Tabela 4.11. Temperature relaksacionih prelaza očitane sa zavisnosti $\text{tg}(\delta)$ na tri frekvencije ispitivanja..... | 154 |
| Tabela 4.12. Vrednosti prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije ispitivanih uzoraka veziva i goriva izračunate koristeći WLF jednačinu i Arrhenius-ov izraz..... | 156 |

1. UVOD

Kompozitna raketna goriva (KRG) predstavljaju heterogenu smešu sastavljenu od čvrstih čestica neorganskog oksidatora, polimernog veziva (koje ima ulogu i goriva), metalnog praha koji takođe ima ulogu goriva i drugih aditiva koji utiču na preradljivost, mehaničke i unutar-balističke karakteristike proizvoda. Polimerna veziva, organska jedinjenja ugljovodonične strukture, treba da proizvode energiju tokom procesa sagorevanja i da povežu kristalne čestice oksidatora i metalnog praha, pri čemu KRG dobija odgovarajuća mehanička svojstva, a izrađeno pogonsko punjenje zahtevani geometrijski oblik. U oblasti razvoja KRG poboljšanje karakteristika polimernog veziva, tj. gorivno-vezivne komponente (GVK) zauzima značajno mesto. Na performanse raketnog motora GVK utiče preko gorivne vrednosti, kompatibilnosti sa oksidatorom i mehaničkih karakteristika. Udeo mase KRG prema ukupnoj masi motora određuje njegove performanse, a uslovljen je mehaničkim karakteristikama goriva koje su određene mehaničkim karakteristikama GVK. Gorivno-vezivna komponenta mora da očuva integritet KRG u širokom temperaturnom opsegu pri naprezanjima koja nastaju zbog razlike termičkih koeficijenata širenja između goriva i komore raketnog motora, zbog pritiska pripale u komori, pri starenju na povišenim temperaturama, vibracijama i ubrzanjima. Pored ovih zahteva GVK treba da bude pogodna za izradu kao i da ne utiče na grešku reproduktivnosti karakteristika goriva. U odnosu na gorivno-vezivnu komponentu, najširu primenu danas beleže KRG na bazi hidroksi-terminiranog poli(butadiena) (HTPB) kao pretpolimera.

Kompanija B. F. Goodrich Chemical razvila je seriju karboksi-terminiranih kopolimera na bazi butadiena i akrilonitrila (CTBN) sa različitim sadržajem akrilonitrila. Veća uniformnost strukture ovog tipa akrilonitrilnih polimera obezbeđuje dobru reproduktivnost mehaničkih svojstava umreženih polimera. Imajući u vidu poboljšanu termičku stabilnost, dobra mehanička svojstva i dostupnost na tržištu, postoji velika opravdanost za primenu ovog polimera tokom izrade KRG, a u cilju veće pouzdanosti i dužeg veka upotrebljivosti.

KRG, prevashodno, moraju da ispune zahtevane energetske i unutar-balističke karakteristike. Mehaničke karakteristike, čiji je nosilac polimerno vezivo, rezultat su podešavanja već pomenutih energetskih i unutar-balističkih karakteristika KRG. U cilju

poboljšanja mehaničkih karakteristika, u KRG se, tokom izrade, dodaju vezivna sredstva (vezujući ili bonding agensi) koja omogućavaju ostvarivanje bolje veze između čestica neorganskog oksidatora i organskog polimera, odnosno sprečavaju ispadanje čestica oksidatora iz polimerne matrice. Imajući ovo u vidu, veoma je važan izbor tipa i količine vezujućeg agensa. Korišćenje vezujućih agenasa je naročito potrebno za KRG na bazi HTPB, obzirom da su ovi polimeri slabo polarni i da su vrednosti mehaničkih karakteristika (zatezne čvrstoće i modula elastičnosti) dosta niske. Zbog izrazite polarnosti, KRG na bazi karboksi-terminiranog poli(butadiena) (CTPB) ne zahtevaju upotrebu vezujućih agenasa. Ukoliko se za izradu KRG koriste sistemi bazirani na pretpolimeru CTBN, istraživanja su pokazala da primena vezujućih agenasa znatno poboljšava mehaničke karakteristike.

Dalja ispitivanja su pokazala da vrednosti mehaničkih karakteristika opadaju sa povećanjem temperature, što potvrđuje pretpostavku o značajnom udelu sekundarnih veza unutar ovog tipa KRG.

Predmet i cilj ove disertacije jeste izučavanje strukture i karakteristika GVK i KRG na bazi CTBN kao pretpolimera i umreživača epoksidnog tipa. Razmatrana je, takođe, mogućnost primene i uticaj tri(2,3-epoksiipropil)izocijanurata kao vezujućeg agensa u okviru izrađenih, kako KRG tako i GVK. Homogenizacija ispitivanih GVK i KRG izvršena je u laboratorijskim uslovima.

Razmatrane su količine, odnosno gornje granice upotrebe navedenog vezujućeg agensa u okviru, kako KRG, tako i GVK. Cilj istraživanja je, takođe, da se izvrši fizičko-hemijska, termijska i mehanička karakterizacija ispitivanih uzoraka gorivno-vezivne komponente KRG, kao i uzoraka KRG. Efikasnost delovanja primenjenog vezujućeg agensa utvrđena je na osnovu parametara dobijenih sol-gel analizom, ispitivanjem stepena umreženosti, termičkih i mehaničkih karakteristika. Termička svojstva izrađenih uzoraka GVK i KRG ispitana su diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Mehaničke karakteristike (zatezna čvrstoća, modul elastičnosti, izduženje pri maksimalnoj sili i izduženje pri prekidu) određene su ispitivanjem zavisnosti napon-deformacija ogleđom istežanja. Gustina umreženosti kao parametar polimerne mreže GVK, određena je na osnovu ravnotežnog stepena bubrenja u pogodnom rastvaraču. Obzirom da se navedeni postupak ispitivanja ne može primeniti na KRG, gustina umreženosti ovih uzoraka određena je na osnovu sol-gel analize. Morfološka svojstva

izrađenih uzoraka GVK ispitana su skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Mehanička karakterizacija proširena je ispitivanjem udarne žilavosti i dinamičko-mehaničkom termalnom analizom (DMTA). U okviru viskoelastične karakterizacije analizirane su temperaturne zavisnosti parametara reološkog ponašanja (modul sačuvane energije, G' , modul izgubljene energije, G'' i tangens ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)=G''/G'$). Izmerene su i frekvencione zavisnosti parametara reološkog ponašanja, eksperimentalno određenih u temperaturnom opsegu od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ za ispitivane uzorke veziva, odnosno od $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ za ispitivane uzorke goriva. Primenom principa temperaturno-vremenske superpozicije, pomoću faktora pomeraja, konstruisane su zbirne (master) krive ($\log G'$ vs $\log \omega$ i $\log G''$ vs $\log \omega$), koje prekrivaju znatno širi interval frekvencija u odnosu na onaj u kome je vršeno merenje. Izborom referentne temperature, određene su konstante Williams-Landel-Ferry-jeve (WLF) jednačine, na osnovu kojih su izračunate vrednosti udela slobodne zapremine na temperaturi ostakljivanja, T_g i koeficijenta toplotnog širenja slobodne zapremine iznad T_g . Razmatran je izbor referentne temperature, a izborom T_g za referentnu temperaturu, eksperimentalno i računski su određene konstante WLF jednačine. Izvršena je komparacija dobijenih vrednosti sa "univerzalnim" vrednostima. Posebna pažnja posvećena je određivanju prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije. Ove vrednosti su određene, kako na osnovu temperaturne zavisnosti faktora pomeraja (WLF jednačina), tako i na osnovu frekvencione zavisnosti položaja relaksacionih procesa (Arrhenius-ov izraz).

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Raketna goriva

Raketni motor je najjednostavniji od svih postojećih uređaja za transformaciju energije¹. U njemu se hemijska energija pretvara u toplotnu, a zatim u kinetičku energiju. U komori za sagorevanje, radno telo sagoreva u uslovima visokog pritiska, pri čemu se obrazuju gasoviti produkti sagorevanja, koji se zatim adijabatski i izoentropijski šire u mlaznici i ističu iz nje brzinom koja je veća od brzine zvuka. Rezultat ovog procesa predstavlja potisak raketnog motora. Potrebna energija u praksi se ostvaruje procesom sagorevanja gorivih komponenti koje se jednim imenom nazivaju raketna goriva. Raketna goriva, kod kojih se energija stvara procesom sagorevanja sastoje se, u osnovi, iz dve komponente.

Komponenta koja sagoreva (gorivna komponenta) predstavlja smešu koja, tokom procesa sagorevanja, oslobađa veliku količinu toplote, odnosno gasovitih produkata sagorevanja, a to su CO_2 , H_2O , N_2 , HCl , O_2 , CO , Al_2O_3 , H_2 , PO , Fe_2O_3 i dr.²

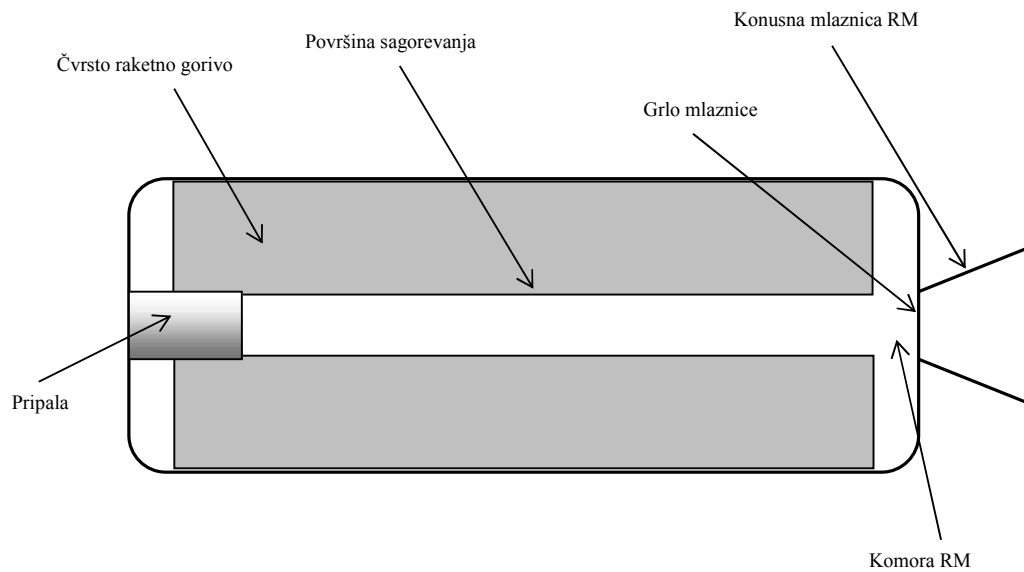
Druga komponenta služi kao izvor kiseonika i naziva se oksidans (u domaćoj stručnoj literaturi najčešće se koristi termin oksidator)³. Prema agregatnom stanju u kom se nalaze u trenutku eksploatacije, raketna goriva se dele na tečna, čvrsta i hibridna. Da bi se raketna goriva mogla međusobno porediti, potrebno je da zadovolje nekoliko osnovnih zahteva i to:

- što veći specifični impuls (potisak dobijen po jedinici mase utrošenog goriva u sekundi),
- što veću gustinu,
- mogućnost upravljanja potiskom,
- dugo vreme skladištenja,
- jednostavno i bezbedno rukovanje i
- nisku, odnosno prihvatljivu cenu proizvodnje.

Kako ni jedan tip raketnog goriva ne može u potpunosti da zadovolji navedene zahteve, teži se kompromisu, pa se "dobrim" raketnim gorivom smatra ono koje u datim uslovima pruža optimalno rešenje, a za konkretno definisani raketni motor.

2.2. Čvrsta raketna goriva

U odnosu na ostala goriva, raketni motori na čvrsta raketna goriva najjednostavniji su po konstrukciji, što je i razlog njihove zastupljenosti kod raketnih sistema za vojne potrebe (Slika 2.1). Čvrsto raketno gorivo se definiše kao čvrsti pogonski materijal koji tokom procesa sagorevanja pod uticajem visoke temperature generiše veliki broj molekula u gasovitom stanju i koji može sagorevati bez prisustva ambijentnog oksidatora⁴. To znači da oksidator kao i gorivo moraju biti sadržani u pogonskom materijalu. Na osnovu toga, čvrsta raketna goriva posmatraju se kao fizičko ili oksido-redukциони sistemi koji su u stanju da sagorevaju nezavisno od atmosferskog kiseonika. Postoje dve vrste čvrstih raketnih goriva koje se danas najčešće koriste kao pogonski materijal raketnih motora raketa različitih namena:



Slika 2.1. Raketni motor (RM) sa čvrstim raketnim gorivom

Homogena (dvobazna) raketna goriva (DRG) imaju jednoliku strukturu (strukturu gela) po celoj masi. Kod ovog tipa raketnog goriva oksidans i goriva komponenta (nitroceluloza i nitroglicerina, respektivno) sjedinjeni su u homogenu smešu. DRG predstavljaju oblikovane višekomponentne materijale u kojima svaka od komponenti utiče, u manjoj ili većoj meri, na proizvodne i krajnje karakteristike proizvoda. S obzirom na svojstva i relativno mali udeo aditiva (hemijski stabilizatori,

plastifikatori i balistički modifikatori), želatinisana nitroceluloza je nosilac karakteristika dvobaznog raketnog goriva⁵. Lista najčešće korišćenih komponenti za izradu DRG prikazana je u Tabeli 2.1⁶.

Tabela 2.1. Komponente koje se koriste za izradu DRG

| Funkcija komponente DRG | Naziv komponente |
|------------------------------------|--|
| Vezivo (gorivo i oksidator) | Nitroceluloza (NC) |
| Plastifikator (gorivo i oksidator) | Nitroglicerina (NG) Dietilenglikoldinitrat (DEGDN) Trietilenglikoldinitrat (TEGDN) |
| Stabilizator | Etil centralit (EC) |
| Energetski oksidator | Ciklotetrametilentetranitramin (HMX) Ciklotrimetilentrinitramin (RDX) |
| Metalno gorivo | Aluminijum (Al) |
| Prigušivač plamena | Kalijum-nitrat (KNO_3) Kalijum-sulfat (K_2SO_4) |
| Balistički modifikator | Olovo-stearat (PbSt) Bakar-stearat (CuSt) Litijum-fluorid (LiF) |
| Stabilizator sagorevanja | Cirkonijum-karbid (ZrC) Aluminijum (Al) Cirkonijum (Zr) |

Prednosti dvobaznih u odnosu na kompozitna raketna goriva su bezdimnost produkata sagorevanja i "plato" efekat koji se ispoljava na zavisnost brzine sagorevanja od radnog pritiska. Nedostatak ovog tipa čvrstog raketnog goriva je niža vrednost specifičnog impulsa, manja gustina i uži opseg vrednosti brzina sagorevanja.

- *Heterogena (kompozitna) raketna goriva* predstavljaju heterogenu smešu sastavljenu od kristalnog neorganskog oksidatora, polimernog veziva koje ima ulogu i goriva, metalnog praha koji takođe ima ulogu goriva i drugih aditiva koji utiču na proizvodne ili krajnje karakteristike. Ova podela ima samo istorijski značaj, pošto se čvrsti oksidatori danas koriste kao dodaci tokom izrade dvobaznih raketnih goriva. I obrnuto, kompozitna raketna goriva mogu sadržavati nitroglicerina ili druge nitroplastifikatore, odnosno za njihovu izradu se mogu koristiti nitrovani monomeri koji posle umrežavanja služe kao vezivne komponente³.

2.3. Kompozitna raketna goriva (KRG)

Kompozitna raketna goriva (KRG) su razvijena 1942. godine u aeronautičkoj laboratoriji Guggenheim, Institut za tehnologiju u Kaliforniji⁷. KRG na bazi asfalta i kalijum-perhlorata (KP) kao oksidatora predstavljala su prvi korak u razvoju ovog tipa raketnih goriva. Ubrzo je KP zamenjen amonijum-perhloratom (AP), što rezultuje poboljšanim performansama. Uopšte, prva korišćena veziva su bila na bazi termoplastičnih polimera. Kompozitna raketna goriva na bazi poli(izobutilena) i poli(vinil-hlorida) su takođe razvijana u ovom periodu. Njihova upotreba zahtevala je omekšavanje ili topljenje povećanjem temperature. Visoke vrednosti modula elastičnosti, odnosno niske vrednosti izduženja ovih tipova KRG naročito nisu odgovarala zahtevima za izradu vezanih pogonskih punjenja velikih gabarita. Takođe, pojavila se potreba za razvojem umreženih sistema polimernih veziva koje će omogućiti odgovarajuće mehaničke karakteristike KRG u širokom temperaturnom opsegu. Uvođenje aluminijuma kao metalnog goriva predstavlja značajan korak u razvoju KRG. Nezavisno od značajnog poboljšanja vrednosti specifičnog impulsa, dodatak aluminijuma u KRG vodi ka suzbijanju akustičnih oscilacija koje se javljaju kao posledica nestabilnog sagorevanja⁸.

Period razvoja KRG, uopšte, može se podeliti na dva perioda:

- Od 1950.-1965. godine, kada se izrada i razvoj kompozitnog raketnog goriva bazira na gorivno-vezivnoj komponenti koju čine polisulfidi i polietarski poliuretani;
- Od 1965. do danas. Ovaj period razvoja kompozitnog raketnog goriva obuhvata uvođenje novih polimera kao osnove njegove gorivno-vezivne komponente. Pre svega, teleheličnih homopolimera na bazi butadiena, sa završnim karboksilnim odnosno hidroksilnim grupama (CTPB i HTPB, respektivno), kopolimera na bazi butadiena i akrilne kiseline (PBAA) kao i terpolimera na bazi butadiena, akrilne kiseline i akrilonitrila (PBAN).

Mešanjem usitnjenog oksidatora (i drugih čvrstih dodataka) sa tečnim prepolimerom dobija se viskozna suspenzija. Primenom tehnologije vakuum livenja i umrežavanjem (očvršćavanjem) suspenzije mogu se formirati pogonska punjenja izrazito velikih dimenzija i složenih geometrijskih oblika (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Karakteristike start raketnih motora

| Parametar | S 139 Indija | S 200 Indija | M14 Japan | P 230 Evropa | ASRM SAD | SRMU SAD |
|----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-------------|-------------|
| Prečnik [m] | 2,8 | 3,2 | 2,5 | 3,0 | 3,8 | 3,1 |
| Dužina [m] | 20 | 22 | 14 | 27 | 46 | 34 |
| Masa KRG [kg] | 139 | 200 | 70 | 237 | 547 | 313 |
| Pretpolimer | HTPB | HTPB | HTPB | HTPB | HTPB | HTPB |
| I_{sp} [s] | 270 | 270 | 276 | 271 | 270 | 286 |
| Broj segmenata | 5 | 3 | 5 | 3 | 4 | 4 |

U konstrukcijama raketnih motora sa čvrstim pogonskim punjenjem, uglavnom mogu da se sretnu dve vrste: pogonsko punjenje umetnuto u komoru raketnog motora (slobodno pogonsko punjenje) i pogonsko punjenje vezano za komoru raketnog motora (vezano pogonsko punjenje)⁹. Prednost kompozitnog raketnog goriva ogleda se i u mogućnosti primene ovog tipa raketnog goriva u obe varijante pogonskih punjenja.

Ovim se ne iscrpljuje spisak svih pogodnosti koje pruža upotreba kompozitnog raketnog goriva ali je isto tako potrebno pomenuti i neke nedostatke ovog tipa goriva kao što su starenje (koje utiče na mehaničke i unutar-balističke karakteristike), toksičnost i korozivnost. Takođe, prisustvo čvrstih čestica u produktima sagorevanja stvara probleme, kako pri statičkim ispitivanjima, tako i tokom eksploatacije raketnih motora.

2.3.1. Sastav i struktura KRG

Kompozitna raketna goriva predstavljaju heterogene smeše neorganskog oksidatora, metalne gorivne komponente i organske gorivno-vezivne komponente. Za primenu u raketnoj tehnici uslov je da ove smeše stabilno sagorevaju uz oslobađanje velike količine niskomolekulskih gasova visoke temperature. Isticanjem produkata sagorevanja kroz grlo mlaznika raketnog motora obezbeđuje se potrebna kinetička energija za pogon rakete. Kombinacija oksidator-reducens je neophodna kako bi međusobna reakcija obezbedila dovoljno energije, a pogonsko punjenje nastavilo da sagoreva nezavisno od okoline. Lista najčešće korišćenih komponenti za izradu kompozitnog raketnog goriva prikazana je u Tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Komponente za izradu kompozitnog raketnog goriva

| Funkcija komponente u KRG | Naziv komponente |
|----------------------------------|---|
| Oksidator | Amonijum-perhlorat (AP) Amonijum-nitrat (AN) Nitronijum-perhlorat (NP) Kalijum-perhlorat (KP) Ciklotrimetilnitrinamin (RDX) Ciklotetrametilentetranitrinamin (HMX) |
| Pretpolimer | Poli(butadien-co-akrilna kiselina-co-akrilonitril) (PBAN) Karboksi-terminirani poli(butadien) (CTPB) Karboksi-terminirani poli(butadien-co-akrilonitril) (CTBN) Hidroksi-terminirani poli(butadien) (HTPB) |
| Umrežavajući agens | 2,4- i 2,6-toluendiizocijanat (TDI) 5-izocijanato-1-(izocijanatometil)-1,3,3-trimetilcikloheksan (IPDI) 4,4'-dicikloheksilmetandiizocijanat (H ₁₂ MDI) 1,6-heksametilendiizocijanat (HDI) Tri(1-(2-metil) aziridinil) fosfin oksid (MAPO) Triglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina (EPON 812) N,N,O-tri(1,2-epoksi propil)-4-aminofenol (ERLA-0510) |
| Vezujući agens | Tri(1-(2-metil) aziridinil) fosfin-oksid (MAPO) Trietanolamin (TEA) Trietilentetramin (TETA) N,N-di(2-hidroksietil)-4,4-dimetilhidantoin (DHE) Tetraetilenpentamin (TEPAN) Reakcioni produkt tetraetilenpentamina i glicidol akrilonitrila (TEPANOL) 1,3,5-(2-hidroksietil)izocijanurat (THEIC) |
| Plastifikator | Dioktil-adipat (DOA) Izodecil-pelargonat (IDP) Dioktil-ftalat (DOP) |
| Antioksidant | 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tercbutil fenol) (AO 2246) Fenil-β-naftilamin (f-β-NA) |
| Katalizator brzine sagorevanja | Gvožđe(III)-oksid (Fe ₂ O ₃) Bakar-hromit (CuCr ₂ O ₄) Gvožđe(II)-oksid (FeO(OH)) n-butilferocen (nBF) |
| Metalno gorivo | Aluminijum (Al) |
| Stabilizator procesa sagorevanja | Aluminijum (Al) Cirkonijum (Zr) Cirkonijum-karbid (ZrC) |
| Površinski aktivne materije | Lecitin Silikonsko ulje |
| Katalizator reakcije umrežavanja | Feri-acetilacetonat (Fe(AA) ₃) |

Kompozitno raketno gorivo sačinjavaju¹⁰:

Oksidator čini 65–80 mas.% kompozitnog raketnog goriva. Kao oksidator u kompozitnom raketnom gorivu se koriste neorganske soli, pri čemu se konkretan izbor vrši nakon razmatranja svojstava kao što su toplota formiranja, gustina, broj molova gasa koji se stvara u reakciji sa gorivno-vezivnom komponentom, temperatura sagorevanja i ostalih zahteva. Danas je amonijum-perhlorat oksidator sa najširoom primenom u proizvodnji kompozitnog raketnog goriva visokih performansi.

Metalno gorivo povećava energiju kompozitnog raketnog goriva na osnovu povećanja hemijske energije oslobođene tokom egzotermne reakcije procesa sagorevanja. Prisustvo metalne komponente smanjuje sadržaj vode i povećava sadržaj vodonika u produktima sagorevanja. Takođe povećava gustinu kompozitnog raketnog goriva.

Gorivno-vezivna komponenta predstavlja polimernu elastomernu matricu (kontinualna faza kompozitnog raketnog goriva) u koju su utisnute čestice oksidatora, metalnog goriva i ostalih praškastih dodataka, a koja obezbeđuje fizički integritet goriva. Pored svoje osnovne funkcije, gorivno-vezivna komponenta je osnovni izvor produkata sagorevanja i nosilac mehaničkih karakteristika kompozitnog raketnog goriva podjednako značajnih u eksploataciji i skladištenju raketnih sredstava. Relativno mali broj komercijalnih proizvoda zadovoljava široki dijapazon zahteva koji se postavljaju pri izboru gorivno-vezivne komponente.

2.3.2. Oksidator

Oksidator je osnovni konstituent kompozitnog raketnog goriva¹¹. Odlikuje ga pozitivna vrednost bilansa kiseonika. Udeo oksidatora varira od 65-80 mas.%, u zavisnosti od količine čvrste faze (koju čine oksidator i metalno gorivo), a koju tečna polimerna gorivno-vezivna komponenta može primiti tokom procesa izrade KRG. Uopšte, povećanje sadržaja oksidatora vodi ka povećanju specifičnog impulsa KRG¹². Jedinjenja koja se mogu koristiti kao oksidatori u KRG dele se na perhlorate, nitrate, nitro-jedinjenja, nitramine i metalne azide (Tabela 2.4). Ove komponente KRG termički se razlažu i proizvode gasovite fragmente-fragmente oksidatora. Sa druge strane, polimeri ugljovodonične strukture kao goriva komponenta endotermno se razlažu dajući vodonik, ugljenik i ostale fragmente ugljovodonične strukture-fragmente goriva².

Tabela 2.4. Karakteristike oksidatora korišćenih za izradu kompozitnog raketnog goriva

| Oksidator | Molekulska formula | Gustina [gcm ⁻³] | Bilans kiseonika [%] | Entalpija formiranja [kJmol ⁻¹] | Prednosti/Nedostaci |
|-------------------------------|---|------------------------------|----------------------|---|--|
| Amonijum-nitrat (AN) | NH ₄ NO ₃ | 1,72 | 19,5 | -365,04 | Niska cena/higroskopnost |
| Natrijum-nitrat (NN) | NaNO ₃ | 2,26 | 28,2 | -446,0 | Prirodno dostupan/produkti sagorevanja |
| Kalijum-nitrat (KN) | KNO ₃ | 2,11 | 39,5 | -497,1 | Prirodno dostupan/produkti sagorevanja, teško iniciranje |
| Oktogen (HMX) | (CH ₂ N ₂ O ₂) ₄ | 1,91 | -21,6 | 74,88 | Smatra se energetskim oksidatorom |
| Heksogen (RDX) | (CH ₂ N ₂ O ₂) ₃ | 1,82 | -21,6 | 70,63 | Smatra se energetskim oksidatorom |
| Amonijum-perhlorat (AP) | NH ₄ ClO ₄ | 1,95 | 34,0 | -296,00 | Često korišćen/velike količine HCl i dima tokom sagorevanja |
| Kalijum-perhlorat (KP) | KClO ₄ | 2,52 | 46,2 | -415,0 | Velika brzina gorenja/čvrste čestice tokom sagorevanja, teškoće tokom iniciranja |
| Litijum-perhlorat (LP) | LiClO ₄ | 2,43 | 60,1 | -444,0 | /jako higroskopan, skup. |
| Hidrazinijum-perhlorat (HP) * | N ₂ H ₅ ClO ₄ | 1,94 | - | -293,3 | /jako higroskopan, nekompatibilan sa vezivom. |
| Nitronijum-perhlorat (HP) * | NO ₂ ClO ₄ | 2,22 | 66,2 | 37,1 | /jako higroskopan, nekompatibilan sa vezivom. |

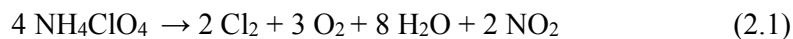
* - u praksi su se pokazali izuzetno nestabilnim, pa se više ne koriste kao oksidatori

Oksidator ostvaruje najveći uticaj na karakteristike KRG. Pre svega, oksidator treba lako da se razlaže. Takođe, potrebno je da ima visok sadržaj kiseonika, visoku energiju formiranja, veliku gustinu, dobru termičku stabilnost, malu higroskopnost, da bude jeftin i lako dostupan na tržištu. Kompatibilnost sa ostalim komponentama kompozitnog raketnog goriva je takođe značajan zahtev koji oksidator treba da zadovolji. Oksidatori sa metalnim katjonima (natrijum-nitrat i kalijum-perhlorat), manje su pogodni kao oksidatori, pošto metal vezuje kiseonik stvarajući čvrst proizvod pa je toplota koja se oslobađa manja nego kada bi se oksidator iskoristio za oksidaciju ugljenika i vodonika. U poređenju sa nitratima, perhlorati su bogatiji kiseonikom i omogućuju izradu energetski mnogo jačih goriva. Takođe, manje su rastvorni i higroskopni od ostalih oksidatora, što omogućuje kompozitnom raketnom gorivu stabilnost u dužem

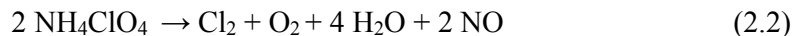
vremenskom periodu. Poređenjem kompozitnog raketnog goriva koje sadrži određeni udeo kalijum-perhlorata sa odgovarajućim KRG na bazi amonijum-perhlorata, uočeno je da KRG na bazi kalijum-perhlorata karakteriše:

- daleko veća brzina sagorevanja,
- povećana gustina,
- smanjena energetska vrednost,
- izrazito veliki eksponent pritiska u zakonu brzine sagorevanja,
- mala temperaturna osetljivost,
- daleko manji specifični impuls,
- teže se inicira proces sagorevanja ali
- može da se izrađuje istim tehnološkim postupkom.

Među različitim tipovima mogućih oksidatora prikazanih u Tabeli 2.4, a s obzirom da zadovoljava većinu zahteva, AP je najčešće korišćen oksidator za izradu KRG. AP se nalazi u obliku kristalnih čestica bele boje, ortorombične kristalne strukture¹³. Stabilan je na sobnoj temperaturi. Na 520 K odvija se fazni prelaz u kubičnu kristalnu strukturu rešetke, uz toplotu reakcije od -85 kJkg^{-1} . Autokatalizovana razgradnja AP počinje na približno 250 °C prema sledećoj hemijskoj reakciji:



Na temperaturi iznad 620 K, odvija se visokotemperaturna reakcija, prema sledećoj hemijskoj reakciji:



Detaljna analiza gasovitih produkata nastalih tokom razgradnje amonijum-perhlorata identifikuje Cl_2 , N_2 , H_2O , O_2 , azot-suboksid (N_2O), HCl i dodatne produkte NO sa Cl_2 i O_2 (NOCl_2 , N_2O_3 i N_2O_4).

Kapi kondenzata, dobijenih nakon sublimacije i termičkog razlaganja AP sadrže HNO_3 , HClO_4 i HCl . HCl sa vlagom iz vazduha stvara intenzivni beli dim, pa se polazna tačka i putanja projektila mogu lako uočiti².

Pored zahteva za variranje brzine sagorevanja u širokom intervalu, pred kompozitno raketno gorivo postavlja se istovremeno i zahtev za visokim sadržajem energije, odnosno visokim sadržajem oksidatora. Zbog toga se oksidator melje u frakcije čiji se srednji prečnici čestica mogu razlikovati deset i više puta, kako bi se ostvarilo njihovo efikasno pakovanje. Promena granulometrijskog sastava svodi se na promene udela

(sadržaja) pojedinih frakcija u mešavini oksidatora. Uobičajena je upotreba dve ili tri frakcije, dok je upotreba većeg broja frakcija retka i u praksi nepodesna. U procesu izrade KRG amonijum-perhlorat se najčešće koristi u obliku multimodalne smeše koju čine najmanje dve različite frakcije čestica i to: krupne frakcije, koju čine čestice srednjeg prečnika 200 µm i sitne frakcije, koju čine čestice srednjeg prečnika 7-11 µm. Ovakva kombinacija čestica amonijum-perhlorata omogućuje optimalan odnos između raspoložive površine oksidatora i pakovanja korišćenih frakcija, a što utiče na unutar-balističke i mehaničke karakteristike KRG¹⁴. Korišćenjem čestica oksidatora i metalnog goriva (AP i Al, respektivno) povećava se gustina impulsa koja predstavlja proizvod specifičnog impulsa i gustine pogonskog materijala¹⁵. Specifični impuls se definiše kao vremenski period potreban za generisanje jediničnog potiska sagorevanjem jedinice raketnog goriva i predstavlja veličinu koja nam omogućava kvantitativno poređenje dva kvalitativno različita goriva, koja sagorevaju u identičnim uslovima rada raketnog motora. Specifični impuls, I_{sp} se izražava u s ili $Nskg^{-1}$, a predstavlja se izrazom (2.3):

$$I_{sp} = \frac{F \cdot t}{m \cdot g} \quad (2.3)$$

gde je: F - potisak, t - vreme, m – masa goriva, g – gravitaciona konstanta.

Kombinacijom krupne i sitne frakcije čestica amonijum-perhlorata postiže se povećanje pakovanja korišćenih frakcija. Drugim rečima, čestice sitne frakcije popunjavaju praznine između čestica krupne frakcije. Ovo povećava raspoloživu površinu oksidatora po jedinici mase materije, što vodi ka povećanju gustine impulsa.

Sitna frakcija dobija se mlevenjem (postupkom smanjenja veličine čestica) krupne frakcije amonijum-perhlorata. Sa stanovišta komercijalnosti opreme, jednostavnosti procesa, pouzdanosti i ekonomičnosti dolaze u obzir samo dva postupka. To su postupci mlevenja na fluidnom mlinu (FM) i na mlinu Micro pull ACM-10 (Slika 2.2). Mlevenje AP na FM izvodi se na principu udara čestice o česticu koje su nošene strujom komprimovanog vazduha. Na taj način u fluidnom mlinu sa dve suprotne strujne mlaznice može se dobiti AP sa najmanjim srednjim prečnikom čestica od 2-3 µm. Ovim postupkom FM daje mlevene čestice sfernog oblika čime se postiže najmanja moguća geometrijska površina¹⁶. Mlevenje u mlinu čekićaru ostvaruje se drobljenjem čestica amonijum-perhlorata u rotoru ovog tipa mlina (Slika 2.3).

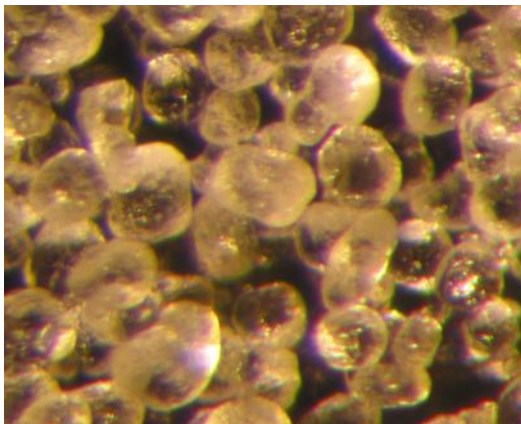


Slika 2.2. Mlin Micro pull ACM-10 (mlin čekićar)

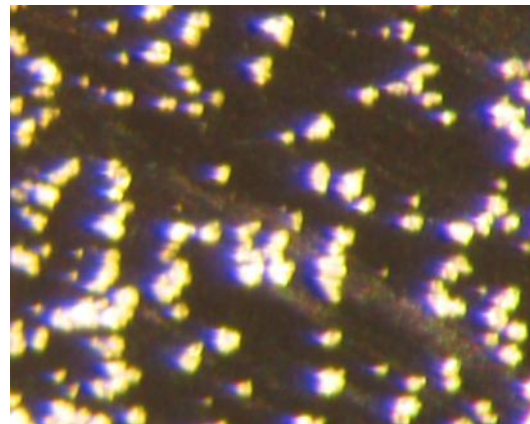


Slika 2.3. Rotor Micro pull ACM-10 mlina

Izgled krupnih i sitnih čestica AP prikazan je na Slikama 2.4 i 2.5.



Slika 2.4. Izgled čestica AP srednjeg prečnika 200 μm



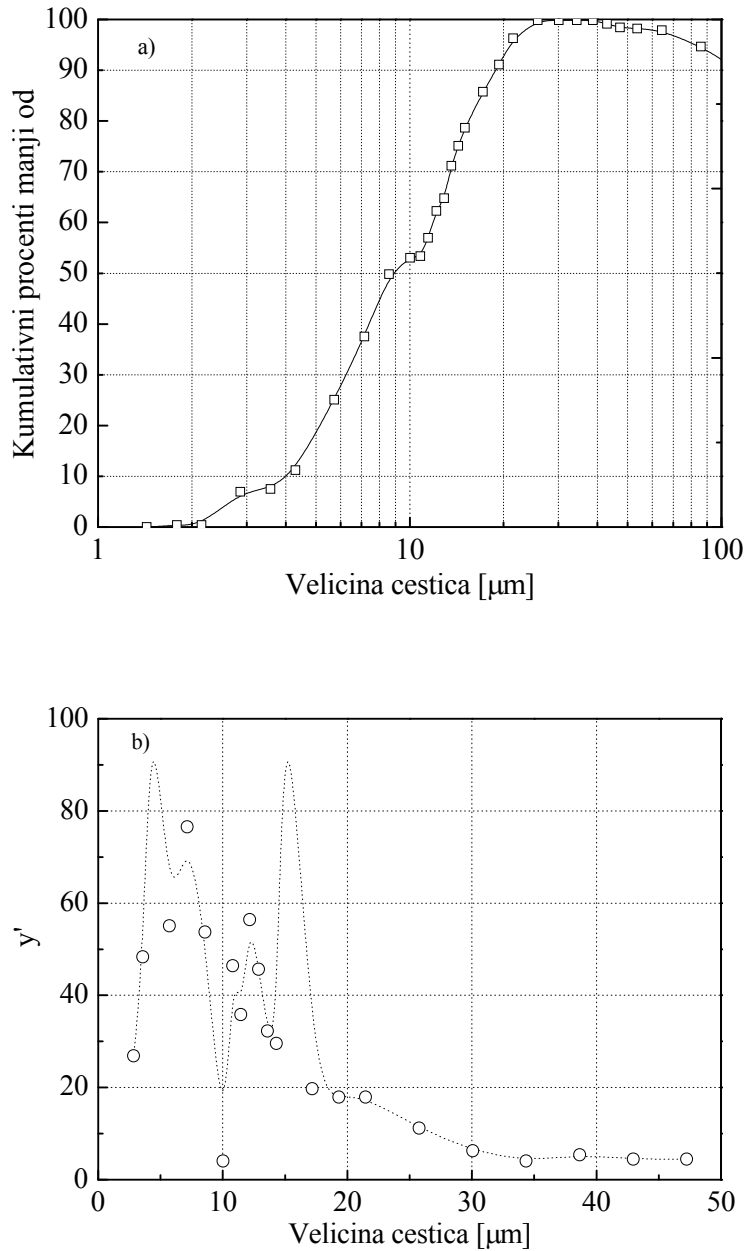
Slika 2.5. Izgled čestica AP srednjeg prečnika 10 μm

Amonijum-perhlorat (krupna i sitna frakcija) se pre upotrebe suši u sušnici sa vodenim omotačem u trajanju od najmanje 24 časa na temperaturi od 60-70 °C. Ovako osušen, može se odmah upotrebiti ili se do upotrebe čuva pod prethodno definisanim uslovima (Slika 2.6.).



Slika 2.6. Sušnica sa vodenim omotačem

Raspodela veličina čestica oksidatora ima izražen uticaj na mehaničke i unutar-balističke karakteristike kompozitnog raketnog goriva. Reološka svojstva neumreženog goriva takođe zavise od pakovanja čestica oksidatora, odnosno od njihove raspodele¹⁷. Definisanje raspodele veličine čestica oksidatora i reprodukcija veličina i oblika predstavlja primarni zadatak operacije pripreme oksidatora. Raspodela veličina čestica mlevene frakcije AP sa mlina čekićara dobijena na mikromerografu, prikazana je na Slici 2.7.



Slika 2.7. Raspodela veličine čestica samlevenog amonijum-perhlorata:
a) kumulativna kriva i b) diferencijalna kriva

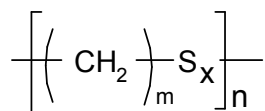
2.3.3. Gorivno-vezivna komponenta (GVK)

Iako kompozitna raketna goriva posmatramo kao punjene elastomere, njihova struktura se može posmatrati kao kompaktni granulati energetskih kristalnih čestica koji mogu biti različite veličine, oblika i hemijske prirode. U ovako posmatranom aglomeratu, između

čestica punioca postoji mala zapremina ispunjena polimernom fazom koja čini svega nekoliko procenata ukupne zapremine. Ova polimerna faza predstavlja gorivno-vezivnu komponentu (GVK) KRG. U kompozitnom raketnom gorivu polimerno vezivo treba da ispuni dvostruku funkciju: kao gorivna komponenta KRG da razvija niskomolekulske gasove tokom sagorevanja i da poveže kristalne čestice oksidatora i metalnog praha, pri čemu KRG dobija odgovarajuća mehanička svojstva, a izrađeno pogonsko punjenje zahtevani geometrijski oblik⁴. U neumreženom stanju, GVK u osnovi sačinjavaju tečni pretpolimer i umrežavajući agens. Tokom procesa umrežavanja funkcionalne grupe umrežavajućeg agensa reaguju sa funkcionalnim grupama pretpolimera čime nastaje prostorna polimerna mreža. Tokom razvoja kompozitnih raketnih goriva kao gorivno-vezivna komponenta upotrebljavani su različiti tipovi organskih polimera.

Polisulfidi

Polisulfid (Shema 2.1.) predstavlja osnovu prve elastomerne gorivno-vezivne komponente korišćene za izradu kompozitnog raketnog goriva, razvijene 1942. godine¹⁸. Sintetisao ga je dr Joseph C. Patrick 1928. god. postupkom kondenzacije etilen-dihlorida i natrijum-polisulfida. Daje mu komercijalni naziv Thiokol i u svrhu komercijalizacije ovog proizvoda osniva Thiokol korporaciju. Sumpor u polimernom lancu služi kao oksidans tokom procesa sagorevanja doprinoseći povećanju specifičnog impulsa. Da bi se uspostavila umrežena struktura koristio se cink-oksidi. Temperatura ostakljivanja ovog tipa kompozitnog raketnog goriva iznosila je oko $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sagorevanjem ovog tipa kompozitnog raketnog goriva nastaju gasoviti proizvodi većih molarnih masa, što nepovoljno utiče na vrednost specifičnog impulsa¹⁹.



Shema 2.1. Hemijska struktura polisulfida

Polibutadieni

Zahtevi za izradu čvrstog pogonskog materijala većih gustina nametnuli su potrebu za poboljšanjem elastomerne gorivno-vezivne komponente kao osnovne komponente kompozitnog raketnog goriva. Da bi gorivno-vezivna komponenta mogla da primi

veliku količinu čvrste faze (metalnog goriva i oksidatora), potrebno je da ima malu gustinu i viskozitet.

Struktura polimerne gorivno-vezivne komponente definisana je hemijskim sastavom, oblikom i veličinom njenih molekula, tj. onim parametrima koji zavise od primarnih veza u polimernim molekulima i ostaju nepromenjeni sve do degradacije tih molekula. Hemijski sastav predstavlja sastav strukturnih jedinica (ostaci monomera) od kojih su izgrađeni lanci polimernih molekula, makromolekuli. Homopolimere karakteriše ista strukturna jedinica, kopolimere dve a terpolimere tri. Sem ovoga, kod polimera je važan sastav završnih grupa makromolekulskih lanaca, a koje se čak i kod homopolimera mogu razlikovati od osnovnih strukturnih jedinica. Od hemijskog sastava polimera (koji se u sastavu gorivno-vezivne komponente naziva pretpolimer) zavise reološke karakteristike, kako gorivno-vezivne komponente, tako i kompozitnog raketnog goriva. U prvom redu elastičnost (u smislu povratnosti deformacije), naročito na niskim temperaturama. Temperatura ostakljivanja, T_g , kao karakteristično svojstvo amorfni polimera, od izuzetnog je značaja za funkciju gorivno-vezivne komponente.

U Tabeli 2.5 dat je pregled važnih karakteristika nekoliko polimera razmatranih za moguću upotrebu u GVK.

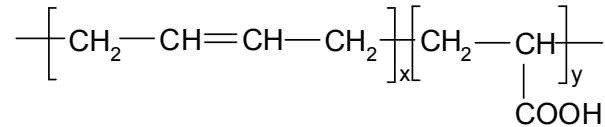
Tabela 2.5. Karakteristike polimera za izradu gorivno-vezivne komponente KRG²⁰

| Polimer | $\Delta_f H^\circ$ [kJmol ⁻¹] | $\Delta_c U^\circ$ [kJg ⁻¹] | T_g [°C] |
|----------------------------------|---|---|------------|
| 1,4-poli(butadien) | 15,91 | 42,78 | -86 |
| <i>cis</i> -1,4-poli(butadien) | – | – | -106 |
| <i>trans</i> -1,4-poli(butadien) | – | – | -107 |
| 1,2-poli(butadien) | – | – | 5 |
| <i>cis</i> -1,4-poli(izopren) | 25,11 | 42,74 | -73 |
| poli(etilenoksid) | -184,72 | -24,65 | -67 |
| poli(akrilonitril) ^a | 66,34 | -30,35 | 105 |

^a – Ref. 21

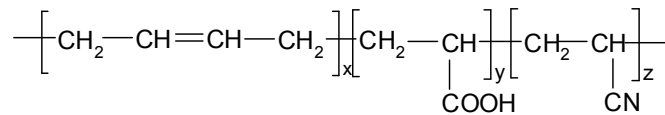
Gorivno-vezivnu komponentu, prihvatljivu za izradu kompozitnog raketnog goriva treba da odlikuje veći odnos vodonik-ugljenik, veća vrednost standardne entalpije njenog formiranja ($\Delta_f H^\circ$), kao i standardne energije sagorevanja ($\Delta_c U^\circ$). Podaci prikazani u Tabeli 2.5. pokazuju da polimeri na bazi butadiena predstavljaju sa razlogom dobru osnovu za dalje usavršavanje i razvoj gorivno-vezivne komponente kompozitnog raketnog goriva.

Prvi prepolimeri na bazi butadiena primenjeni u izradi kompozitnih raketnih goriva su bili kopolimeri butadiena i akrilne kiseline (PBAA), (Shema 2.2), razvijeni 1954. godine. KRG na bazi polisulfida nisu bila kompatibilna sa aluminijumom, komponentom koja je uvedena u cilju poboljšanja energetske performansi. Kopolimer PBAA, sintetisan radikalnom kopolimerizacijom butadiena i akrilne kiseline, sadrži ostatke monomera statistički raspoređene duž polimernih lanaca.



Shema 2.2. Hemijska struktura poli(butadien-co-akrilne kiseline)

Zbog procesa izrade ovaj kopolimer nije pokazao reproduktivnost mehaničkih karakteristika, a i naknadni procesi umrežavanja su izazivali neuniformnost materijala¹⁹. Mehaničke karakteristike i otpornost na starenje butadienskih goriva su poboljšane uvođenjem terpolimera na bazi butadiena, akrilonitrila i akrilne kiseline (PBAN), (Shema 2.3).

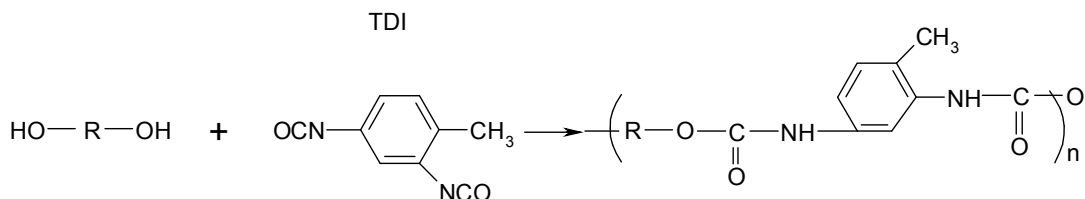


Shema 2.3. Hemijska struktura poli(butadien-co-akrilne kiseline-co-akrilonitrila)

Ovaj prepolimer je primenjivan za izradu goriva za male taktičke motore i za punjenja vrlo velikih prečnika. Termička stabilnost, niskotemperaturne karakteristike i niska cena učinili su ovaj prepolimer vrlo atraktivnim za upotrebu pri izradi kompozitnog goriva²². U daljem razvoju osvojeni su homopolimeri butadiena (CTPB) koji zbog niskog viskoziteta mogu biti i sa 88 % čvrste faze čime su povećane i vrednost specifičnog impulsa (I_{sp})²³. Na taj način bitno su poboljšane mehaničke karakteristike goriva sa visokim sadržajem čvrste faze, a posebno na niskim temperaturama. Loša karakteristika ove grupe polimera je dodatno otvrdnjavanje izazvano procesom oksidacije dvostrukih veza.

Poliuretani

Gotovo uporedo sa razvojem prepolimera polibutadienskog tipa, korporacija Aerojet, kao konkurent korporaciji Thiokol, razvila je sredinom pedesetih godina prošlog veka gorivno-vezivnu komponentu na bazi poliuretana. Poliuretansko vezivo (Shema 2.4.) dobija se poliadicionim postupkom iz poliola (difunkcionalnog glikola velike molarne mase) koristeći diizocijanat kao umrežavajući agens.



Shema 2.4. Nastajanje poliuretana iz poliola i diizocijanata

U cilju smanjenja toplote reakcije tokom procesa umrežavanja kao prepolimeri se uzimaju dioli kao što su poliestri sa krajnjim hidroksilnim grupama ili polietarski polioli. Fizičke karakteristike kompozitnih raketnih goriva baziranih na ovom tipu gorivno-vezivne komponente slične su karakteristikama KRG polisulfidnog tipa pri istom zapreminskom odnosu GVK. U odnosu na polisulfide, molarna masa produkata sagorevanja kompozitnog raketnog goriva na bazi poliuretana je manja, što veoma povoljno utiče na vrednosti unutar-balističkih parametara (specifični impuls, koeficijent potiska i koeficijent isticanja)²⁴. Dodatnu prednost čini količina kiseonika u makromolekulskom lancu poliuretanskog veziva²⁵. Ovo, dalje, podrazumeva upotrebu manje količine oksidatora u okviru KRG u cilju postizanja komparativnih energetske karakteristika u odnosu na druge tipove veziva.

Karakteristike tečnih prepolimera

Izrada elastomera koji poseduju zadovoljavajuće mehaničke karakteristike u širokom temperaturnom opsegu uslovljena je karakteristikama prepolimera i sistema za umrežavanje kao i uslovima umrežavanja elastomera.

Prepolimer određuje pogodnost izrade, strukturu lanaca u polimernoj mreži i gorivnu vrednost elastomera. Za dobijanje elastomera željenih karakteristika bitna su sledeća svojstva tečnih prepolimera:

- Molarna masa,

- Viskozitet,
- Mikrostruktura,
- Funkcionalnost,
- Raspodela molarnih masa,
- Sadržaj plastifikatora,
- Sadržaj tragova metala,
- Sadržaj antioksidanta,
- Sadržaj vlage,
- Sadržaj isparljivih materija,
- Sadržaj pepela,
- Sadržaj nerastvornih materija,
- Gustina,
- Indeks refrakcije i
- Toplota sagorevanja.

Za elastomer nastao umrežavanjem prepolimera i odgovarajućeg umrežavajućeg agensa od značaja je prvih deset prethodno navedenih svojstava, od kojih su prvih šest odlike samog prepolimera.

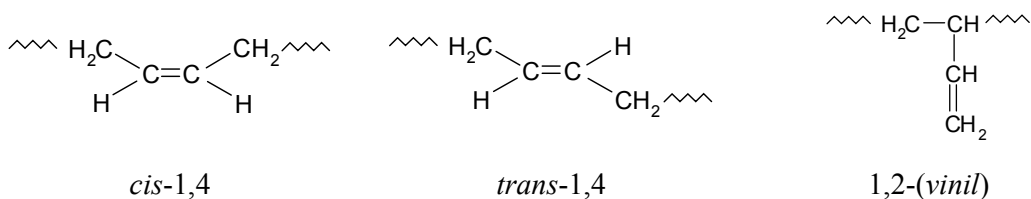
Viskozitet je bitna karakteristika koja utiče na uslove izrade pogonskog materijala, a zavisi od strukture i sastava prepolimera. Veličinu viskoziteta određuju:

- Molarna masa prepolimera i njena raspodela,
- Sadržaj funkcionalnih grupa,
- Razgranatost i funkcionalnost,
- Konfiguracija.

Molarna masa tečnog prepolimera treba da bude što niža jer od nje zavisi viskozitet kompozitnog raketnog goriva, za koji je poželjno da bude što niži. S druge strane, manja molarna masa prepolimera vodi većoj gustini umrežavanja, što direktno utiče na karakteristike kompozitnog raketnog goriva. Sa smanjenjem molarne mase raste koncentracija funkcionalnih reaktivnih grupa koje vode većoj egzotermnosti reakcije umrežavanja, a koja izaziva veće skupljanje prilikom umrežavanja goriva. Manja molarna masa prepolimera i veći stepen umreženosti vode višoj tački ostakljivanja i većim vrednostima mehaničkih karakteristika. Kao prihvatljivo rešenje za navedene zahteve jeste molarna masa od 1500-5000 g mol^{-1} . CTPB prepolimeri imaju veći

viskozitet od HTPB u istom opsegu molarnih masa, dok se kod PBAN viskozitet znatno povećava zbog uvođenja nitrilnih grupa.

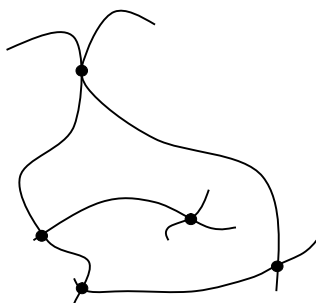
Konfiguracija dvostrukih veza pretpolimera utiče na njegov viskozitet, to jest u kom opsegu *cis-trans-vinil* konfiguracija dvostrukih veza utiče na dimenzije i oblik polimernog molekula u rastopu ili rastvoru. Odnos ovih konfiguracija zavisi od načina polimerizacije. Konfiguracija osnovnih strukturnih jedinica butadiena može biti sledeća:



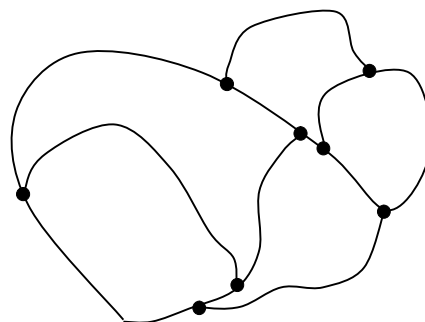
Shema 2.5. Konfiguracija prikazana u obliku *cis*-, *trans*- i *vinil*- strukturnih jedinica

U proizvodima polimerizovanja preko slobodnih radikala, oko 20% ima *vinil*-konfiguraciju, oko 20% *cis*- i 60% *trans*-. Međutim, kod polimerizacije preko anjona udeo dvostrukih veza *trans*- konfiguracije je manji (53%), *vinil*- 10%, što zavisi od polarosti rastvarača, a *cis*- konfiguracija zastupljena je sa 37%²⁰. Polimeri sa velikim sadržajem (preko 80%) samo *cis*- strukturnih jedinica su amorfni i imaju niske temperature ostakljivanja, dok polimeri sa samo *trans*- strukturnim jedinicama imaju sklonost ka kristalizaciji. Dok prisustvo *vinil*- strukture u polimernom lancu utiče na povećanje temperaturu ostakljivanja (Tabela 2.5).

Funkcionalnost pretpolimera predstavlja srednju vrednost broja reaktivnih grupa po jednom molekulu i jedna je od najbitnijih karakteristika za dobijanje kvalitetne polimerne mreže.



Shema 2.6. Proizvod umrežavanja pretpolimera sa nasumičnim rasporedom funkcionalnih grupa



Shema 2.7. Proizvod umrežavanja pretpolimera sa teleheličnim rasporedom funkcionalnih grupa

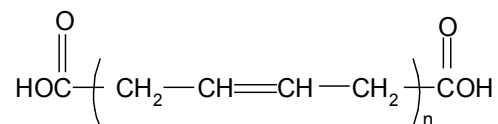
Telehelični pretpolimeri daju prihvatljivije vrednosti mehaničkih karakteristika od onih sa statistički raspoređenim reaktivnim grupama jer u formiranoj polimernoj mreži nema slobodnih krajeva polimernih lanaca (Shema 2.6 i 2.7).

Zbog nemogućnosti dobijanja samo dvofunkcionalnih pretpolimera teži se dobijanju pretpolimera sa što manjim udelom mono- i trifunkcionalnih molekula čime se ostvaruje bolja kontrola reakcija umrežavanja. Za dobijanje trodimenzionalne polimerne mreže potrebno je da funkcionalnost sistema bude dva ili više.

Raspodela molarnih masa pretpolimera bitno utiče na mehaničke karakteristike nastalih elastomera. Neophodno je ostvariti što užu raspodelu čime se obezbeđuje veće prekidno izduženje umreženog elastomera. Pretpolimeri većih molarnih masa daju umrežene proizvode sa većim vrednostima zatezne čvrstoće i izduženja što je posledica povećanja funkcionalnosti kod molekula veće molarne mase čime se ostvaruje povećano umrežavanje.

Karboksi-terminirani poli(butadien)

Karboksi-terminirani homopolimer na bazi butadiena, CTPB, koji je podesan za pomenutu namenu, je linearni telehelični polimer male molarne mase sa karboksilnim grupama na krajevima lanaca (Shema 2.8).



Shema 2.8. Hemijska struktura karboksi-terminiranog poli(butadiena)

Polimer se sastoji od monomera nastalih 1,4- i 1,2-adicijom butadiena. Svojstva polimera zavise od njegove primarne strukture, tj. dužine ili veličine molekula i odnosa 1,4- i 1,2-adicije. Strogi zahtevi u pogledu primene pogonskog materijala nameću zadovoljenje zahteva u pogledu strukture pretpolimera. Osnovni i najvažniji zahtevi su da stepen polimerizacije bude između 50 i 80 te da u lančanoj strukturi bude zastupljeno najmanje 70–80% monomera nastalih 1,4- adicijom. Takođe svaki polimerni lanac u proseku mora imati dve karboksilne grupe, što znači funkcionalnost 2. U svetu postoji nekoliko komercijalnih proizvoda koji su po svojim karakteristikama namenjeni za proizvodnju kompozitnog goriva (Tabela 2.6).

Tabela 2.6. Komercijalne oznake i proizvođači karboksi-terminiranog poli(butadiena)

| Karboksi-terminirani poli(butadien), komercijalna oznaka | Proizvođač |
|---|-----------------------------|
| Hycar CTPB | B.F. Goodrich Chem. Co. |
| HC 434 | Thiokol Chem. Corporation |
| Butarez CTL | Phillips Petroleum Co. |
| Telagen liquid rubber | General Tire and Rubber Co. |

Da bi se polimer mogao uspešno upotrebiti kao vezivo za čvrsto pogonsko gorivo potrebno je da zadovolji mnoge specifične zahteve među kojima su¹⁰:

- Polimer treba biti visoko energetsko gorivo a u procesu sagorevanja neophodno je da nastaju niskomolekulski gasovi, da bi se postigla visoka vrednost specifičnog impulsa;
- Potrebno je da ima dovoljnu čvrstoću i fleksibilnost u širokom rasponu temperatura da ne bi došlo do mehaničkih oštećenja kod transporta ili manipulacija kao i dugoročnu hemijsku stabilnost da ne bi došlo do nepoželjnih hemijskih i fizičkih promena prilikom skladištenja;
- Neophodno je da poseduje mali viskozitet, da bi se olakšao proces mešanja i livenja goriva.

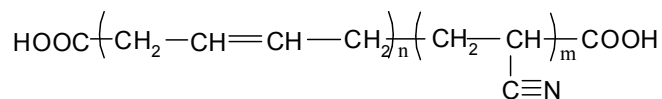
U slučaju CTPB (Tabela 2.7) svi ovi zahtevi zadovoljeni su u najvećoj meri pod uslovom da polimer poseduje sledeće strukturne i fizičke karakteristike²⁶:

Tabela 2.7. Karakteristike CTPB prepolimera za izradu gorivno-vezivne komponente

| Srednja brojna vrednost molarne mase, M_n [g·mol ⁻¹] | 3000-5000 | |
|--|----------------------|-------|
| Konfiguracija dvostrukih veza [mol%] | <i>cis</i> -1,4 | 20-22 |
| | <i>trans</i> -1,4 | 50-53 |
| | 1,2-(<i>vinil</i>) | 25-30 |
| Sadržaj COOH | 2,2-2,7 | |
| Funkcionalnost, f_{COOH} | 2-2,3 | |
| Viskozitet na T=25 °C [Pas] | 25,2 | |
| Toplota sagorevanja [kJ] | 44 | |

Savremenim postupcima sinteze prepolimer navedenih karakteristika može se pripremiti sa visokim stepenom reproduktivnosti.

Kompanija B. F. Goodrich Chemical razvila je seriju kopolimera na bazi butadiena i akrilonitrila (CTBN) sa različitim sadržajem akrilonitrila. Veća uniformnost strukture ovog tipa kopolimera obezbeđuje dobru reproduktivnost mehaničkih svojstava umreženih polimera (Shema 2.9).

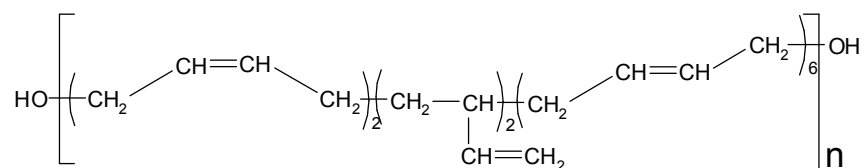


Shema 2.9. Hemijska struktura karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila)

Imajući u vidu poboljšanu termičku stabilnost, dobre mehaničke osobine i dostupnost na tržištu, postoji velika opravdanost za primenu ovog polimera za izradu sistema sa velikom pouzdanošću i dužim vekom upotrebljivosti.

Hidroksi-terminirani poli(butadieni)

Primenu hidroksi-terminiranog poli(butadiena) (HTPB) kao pretpolimera u proizvodnji KRG opisao je 1961. godine Karl Klager, Aerojet korporacija¹⁸. Pomenuti pretpolimer, (Shema 2.10), sintetisan je slobodno radikalskom polimerizacijom butadiena korišćenjem vodonik-peroksida kao inicijatora.



Shema 2.10. Hemijska struktura hidroksi-terminiranog poli(butadiena)

I pored toga što razvoj HTPB počinje 1961. godine, GVK na bazi ovog pretpolimera prvi put je testirana tek 1972. godine. Razlog "kašnjenja" jeste tadašnja masovna upotreba PBAN i CTPB kao pretpolimera za izradu GVK. Trenutno, HTPB predstavlja najčešći izbor za izradu kompozitnog raketnog goriva. Sposobnost da primi 88–90 mas.% čvrste faze (koju čine oksidator i metalno gorivo) kao i relativno dobre karakteristike u temperaturnom opsegu od –50 °C do 65 °C čine ovaj pretpolimer prihvatljivim za izradu, kako u laboratorijskim, tako i u poluindustrijskim odnosno industrijskim uslovima proizvodnje kompozitnog raketnog goriva²². Pregled

karakteristika najčešće korišćenih gorivno-vezivnih komponenti na bazi butadiena dat je u Tabeli 2.8.

Tabela 2.8. Fizičke i hemijske karakteristike gorivno-vezivne komponente na bazi butadiena

| Karakteristika | Pretpolimer | | | |
|--|-------------|-----------|-----------|------|
| | PBAA | PBAN | CTPB | HTPB |
| Toplota sagorevanja, $\Delta_c U^\circ$ [kJmol ⁻¹] | 43 | 41,8 | 42,6 | 41,8 |
| Srednja brojna vrednost molarne mase, M_n [g mol ⁻¹] | 2500-4000 | 3500 | 3500-5000 | 2500 |
| Srednja funkcionalnost, f_{sr} | 2 | 1,9 | 2 | 2,3 |
| Viskozitet na 25 °C [Pas] | 27,5-32,5 | 30,0-50,0 | 18,0-35,0 | 4-6 |
| Gustina [gcm ⁻³] | 0,90-0,92 | 0,93 | 0,92 | 0,92 |

Umrežavajući agens

Umrežavanje pretpolimera koji sadrže hidroksilne ili karboksilne funkcionalne grupe može se izvesti na različite načine, ali da bi te reakcije bile korišćene pri umrežavanju kompozitnog raketnog goriva potrebno je da zadovolje različite kriterijume¹⁰. U procesu izrade pogonskih punjenja postavlja se zahtev koji se odnosi na viskozitet neumreženog KRG i neophodno minimalno vreme u kojem će tečljivost biti odgovarajuća, tako da obezbedi homogenu konzistenciju goriva. Pri izradi velikog broja pogonskih punjenja, ukoliko se vrednost viskoziteta značajno menja, kvalitet punjenja se može razlikovati u zavisnosti od toga da li je punjenje liveno na početku ili pri kraju procesa livenja. U terminologiji koja se koristi u postupku izrade KRG tehnikom livenja, raspoloživo vreme za homogenizovanje i livenje goriva nakon dodatka umrežavajućeg agensa se definiše kao "pot-life". Drugim rečima, vreme definisano kao "pot-life" treba da bude dovoljno dugo da bi se obezbedilo kompletno homogenizovanje i izrada KRG postupkom livenja¹⁵. Ovaj vremenski period zavisi od primenjenog sistema pretpolimer-umrežavajući agens, tipa i količine punioca, prisutnih aditiva kao i uslova izrade KRG. Izdvajanje toplote tokom procesa umrežavanja treba da bude minimalno da bi se sprečila pojava samozapaljenja. Hemijske veze koje se ostvaruju treba da doprinesu poboljšanju mehaničkih karakteristika umreženog KRG. Reakcija umrežavanja treba da bude dovoljno brza tako da može da se završi i na relativno niskoj temperaturi.

Nepoželjno je izvajanje produkata kondenzacije. Uticaj oksidatora na reakciju umrežavanja mora biti što manje izražen. Kontrakcija pogonskog punjenja nastalog tokom proces umrežavanja u odgovarajućem kalupu treba da bude što manja čime bi se minimalizovali naponi u spoju KRG i zida komore raketnog motora.

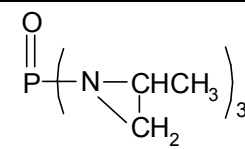
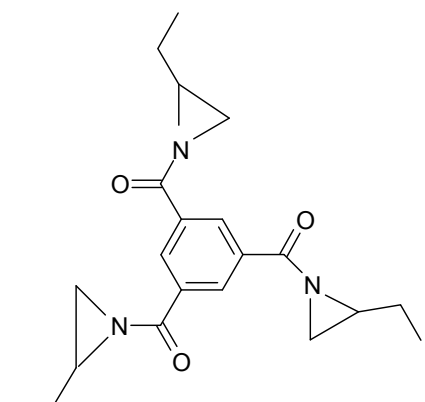
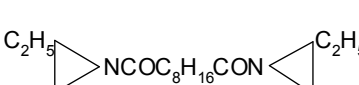
Reakcije umrežavanja karboksi-terminiranih poli(butadiena)

Umrežavanje prepolimera ovog tipa najčešće se vrši reakcijama sa višefunkcionalnim epoksidima ili aziridinima.

Reakcije umrežavanja karboksi-terminiranih poli(butadiena) sa aziridinima

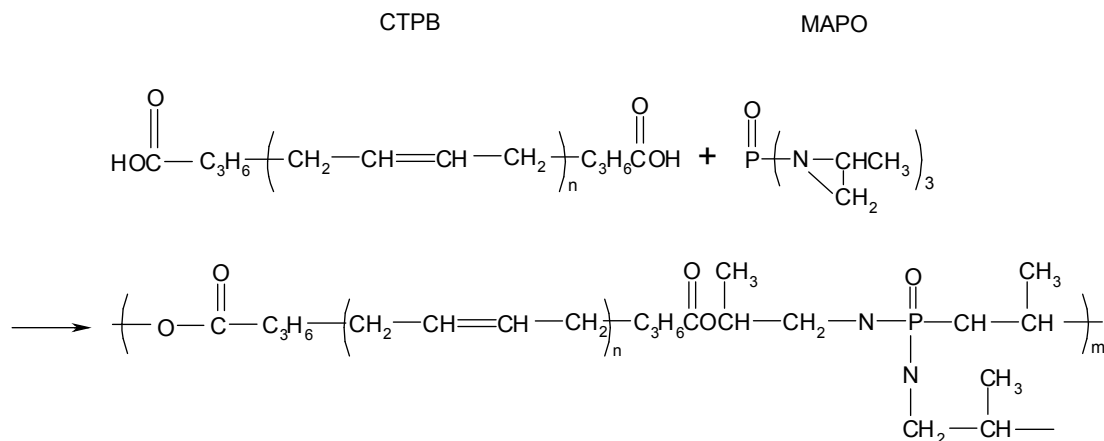
Najčešće korišćeni umrežavajući agensi aziridinskog tipa za umrežavanje karboksi-terminiranih prepolimera (CTPB, PBAA i PBAN) prikazani su u Tabeli 2.9.

Tabela 2.9. Umrežavajući agensi aziridinskog tipa za umrežavanje karboksi-funkcionalnih prepolimera²⁷

| Hemijski naziv | Komercijalni naziv | Struktura |
|---|--------------------|--|
| Tri(1-(2-metil)aziridinil fosfin oksid | MAPO |  |
| Trimezil-1-(2-etil) aziridin | BITA |  |
| Di(2-etilaziridinil-1) adukt izosebacinske kiseline | BISA |  |

PBAA i PBAN prepolimeri sadrže dovoljan broj višefunkcionalnih molekula pa je moguće formiranje gela bez dodatnog umrežavajućeg agensa. U izradi kompozitnog

raketnog goriva prisustvo amonijum-perhlorata izaziva sporedne reakcije, koje uključuju umrežavajuće agense, što vodi formiranju manje kompletne polimerne mreže. Reakcije umrežavanja karboksi-terminiranih prepolimera sa aziridinima se odvijaju većom brzinom nego reakcije sa odgovarajućim epoksidima kao umrežavajućim agensima (Shema 2.11).



Shema 2.11. Reakcija CTPB i MAPO

Oba tipa umrežavajućeg agensa podležu sporednim reakcijama u prisustvu amonijum-perhlorata što utiče na formiranje polimerne mreže. U reakcijama umrežavanja sa aziridinima, pored formiranja amidoestara, dolazi i do oksazolinskog premeštanja kao i do homopolimerizovanja aziridina. Funkcionalnost MAPO, zbog homopolimerizacije, varira od 2,96-3,4 u vremenu želatinizacije što je veoma nepogodno za njegovu upotrebu⁶. Formirana polimerna mreža je nestabilna i na oko 100 °C dolazi do raskidanja P-N veze. Ova nestabilnost postoji zbog prisustva slobodno radikalskih katalizatora iz proizvodnje prepolimera i smanjuje se njegovim prečišćavanjem.

Ispitivanja sa model jedinjenjem, propionskom kiselinom, je pokazalo da samo 50% aziridina formira željene amidoestre, 20% prelazi u oksazoline, a ostatak formira homopolimer. Takođe, potvrđeno je da veća koncentracija amonijum-perhlorata, odnosno njegove sitne frakcije povećavaju udeo formiranih oksazolina⁷.

Reakcije umrežavanja karboksi-terminiranih poli(butadiena) sa epoksidima

Epoksidne smole predstavljaju važan segment industrije polimera. Primenu nalaze u proizvodnji premaza, lepkova, adheziva itd. Ono što razlikuje epoksidne smole od ostalih polimera je njihova izvanredna hemijska otpornost, adhezivnost i raznovrsnost

umrežavanja. Oksiran ili epoksi prsten može homopolimerizovati ili reagovati sa jedinjenjima koja sadrže aktivni vodonik kao što su fenoli, amini i kiseline. Najčešće korišćeni umrežavajući agensi epoksidnog tipa za pretpolimere sa karboksilnim funkcionalnim grupama prikazani su u Tabeli 2.10.

Tabela 2.10. Umrežavajući agensi epoksidnog tipa za umrežavanje karboksifunkcionalnih pretpolimera²⁷

| Hemijski naziv | Komercijalni naziv | Struktura |
|---|--------------------|-----------|
| Triglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina | EPON 812 | |
| 2,6-(2,3-epoksipropil) fenil glicidil etar | EPON X-801 | |
| Bisfenol A diglicidil-etar | DER 332 | |

Reakcija epoksi grupe sa karboksilnom ili anhidridnom grupom (Shema 2.12) je od izuzetne praktične i ekonomske važnosti u industriji premaza i polimera. Ova reakcija spada u reakcije kondenzacije (otvaranje prstena) i ne uključuje nastajanje reaktivnih intermedijara kao ni reakcije supstitucije. Veze nastale ovim tipom reakcija su stabilne sa odličnim svojstvima hemijske otpornosti. Mada reakcija epoksi i karboksilne grupe može da se odvija u odsustvu katalizatora, za mnoge primene, da bi se postigla željena brzina reakcija zahteva se prisustvo katalizatora²⁸.

Karboksi-terminirani poli(butadieni) umrežavani sa epoksi jedinjenjima prolaze kroz reakcije u kojima se pored poliestara formiraju i sporedni proizvodi. Pošto reakcija

2.4. Vezujući (bonding) agensi

Iako je ponašanje kompozitnog raketnog goriva, u smislu mehaničkih karakteristika, kontrolisano gorivno-vezivnom komponentom, izbor, kako energetskog kristalnog oksidatora, tako i elastomerne matrice nije dirigovan optimizacijom mehaničkih karakteristika. Optimalan izbor ovih dveju komponenata, pre mehaničkih karakteristika, mora da zadovolji energetske i unutar-balističke performanse KRG. Strukturni i tehnološki zahtevi postavljeni pred kompozitna raketna goriva bivaju sve više i više složeni, kako dizajn raketnog motora ima sve veće performanse i kompleksnost. U mnogim slučajevima, ti zahtevi dobijaju na značaju u odnosu na unutar-balističke zahteve kao i na one koji se odnose na proces sagorevanja. U Tabeli 2.11 dat je prikaz opštih strukturno-reoloških karakteristika kompozitnih raketnih goriva koja nalaze primenu u zavisnosti od tipa i namene raketnih motora³⁰.

Stoga, mehaničke karakteristike predstavljaju rezultat podešavanja smeše kompozitnog raketnog goriva. Očekuje se da zadovolje zahteve strukturnog integriteta sa veoma malo mogućnosti za poboljšanjem³¹. Mehaničke karakteristike kompozitnog raketnog goriva uslovljene su zapreminskim udelom punioca, viskoelastičnim karakteristikama gorivno-vezivne komponente i interakcijom između polimera i čestica punioca³².

Tabela 2.11. Neka fizička i mehanička svojstva čvrstih raketnih goriva³⁰

| Zahtev se odnosi na | Primena | | |
|---|--------------------------|---------------------|-------------------|
| | Interbalističke letelice | Balističke letelice | Taktičke letelice |
| Gustina [gcm^{-3}] | >1,74 | >1,83 | >1,66 |
| Maksimalna temperatura upotrebe, T_{\max} [°C] | 43 | 43 | 74 |
| Minimalna temperatura upotrebe, T_{\min} [°C] | -18 | -18 | -54 |
| Krajnji viskozitet [kPas] | <1,5 | <1,5 | <1,5 |
| Dozvoljen plastifikator | Ne | Da | Da |
| Sadržaj punioca [mas.%] | 90 | 80–90 | 80–86 |
| Zatezna čvrstoća na T_{\max} [kPa] ¹⁾ | >700 | >700 | >700 |
| Modul elastičnosti (E_0) na 25 °C [MPa] ¹⁾ | 2–6 | 2–6 | 2–6 |
| Maksimalno izduženje na $T=25$ °C [%] ¹⁾ | >45 | >45 | >30 |
| ε_m na T_{\min} [%] ¹⁾ | >20 | >20 | >20 |
| ε_m na T_{\min} [%] ²⁾ | >15 | >15 | >15 |

¹⁾ - JANNAF epruveta, brzina kretanja hvataljki - 5 cm/min

²⁾ - JANNAF epruveta, brzina kretanja hvataljki - 50 cm/min

Hemijska interakcija između gorivno-vezivne komponente i punioca je nepoželjna, međutim izvesni tipovi dodataka za poboljšanje mehaničkih karakteristika, tipa aminalkohola, trietanolamina (TEA), koriste svoju reaktivnost sa amonijum-perhloratom da postanu apsorbovani (hemisorbovani) na površini kristalnih čestica gde se potom prevode u čvrstu polimernu opnu preko čestice³³. Dodatak čvrstih punioca povećava zateznu čvrstoću, modul elastičnosti, kao i tačku ostakljivanja elastomera. Ovo se objašnjava interakcijom između lanaca polimerne mreže i punioca.

Iz klasične teorije elastičnosti (izraz 2.4) zatezna čvrstoća i modul elastičnosti elastomera su proporcionalni broju efektivnih lanaca (lanci između poprečnih veza) po jedinici zapremine³⁴:

$$\sigma = NRT \cdot \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (2.4)$$

gde je: σ - zatezna čvrstoća, α - odnos istežanja, R - univerzalna gasna konstanta, T - apsolutna temperatura i N - broj molova efektivnih lanaca po jedinici zapremine. U odnosu na činjenicu da je glavni mehanizam narušavanja strukture u ovim materijalima upravo proces koji se dešava između veziva i kristalnih čestica oksidatora, kvalitet

adhezije je od velikog značaja. U procesu deformacije goriva narušava se adhezija pri čemu se oko čestica oksidatora formiraju takozvane vakuole (eng. **vacuum holes**) koje menjaju mehanička svojstva ovih materijala¹⁰. Pojava maksimuma na krivoj zavisnosti napon-deformacija vezan je za ogoljavanje čestica, odnosno za pojavu koja se u literaturi na engleskom jeziku opisuje kao "dewetting". Kritična deformacija pri kojoj nastaje ogoljavanje čestica punioca "dewetting" varira sa temperaturom pošto jačina adhezije između polimera i punioca zavisi od temperature. Ponašanje tokom procesa deformacije nameće potrebu za korišćenjem vezujućeg (bonding) agensa tokom izrade KRG. Vezujući agensi imaju ulogu da spreče ogoljavanje čestica punioca "dewetting", odnosno da obezbede da se on dogodi pri višim naprezanjima. Međutim, ukoliko je sadržaj vezujućeg agensa u gorivu visok, interakcija između punioca i polimera će biti izražena tako da će gorivo imati karakteristike visoko umreženog, krtog materijala umesto željenog viskoelastičnog. Imajući ovo u vidu, veoma je važan izbor tipa i količine vezujućeg agensa. U prisustvu vezujućeg agensa sprečava se ispadanje čestica oksidatora iz polimerne matrice što vizuelno može biti praćeno pomoću elektronskog mikroskopa³¹. Vezujući agens podstiče interakciju između čestica neorganskog punioca i polimerne matrice u kompozitnom raketnom gorivu. Ostvaruje funkciju na amonijum-perhloratu kao oksidatoru, kroz primarne i/ili sekundarne veze, adsorpcijom ili privlačenjem. Reakcija homopolimerizacije oko punioca ne sprečava "dewetting". Drugačije delovanje vezujućeg agensa se ogleda u hemijskoj reakciji sa oksidatorom pri čemu nastaje amonijak u sistemu sa amonijum-perhloratom i obezbeđuje dobra veza između veziva i punioca.

Svakako, poželjno je da vezujući agensi ostvaruju interakciju između veziva i punioca, da su pogodni za korišćenje sa različitim tipovima polimera i punioca, kao i da su bezbedni za rad. Takođe, vezujući agens može vršiti funkciju u okviru veziva, učestvujući u stvaranju polimerne mreže³⁵. Više autora navodi ovu funkciju vezujućeg agensa za različite tipove pretpolimera. Wallace navodi da vezujući agens amino tipa reaguje sa izocijanatnim grupama u okviru veziva³⁶. Hori i saradnici ističu da aziridinski tip vezujućeg agensa reaguje sa hidroksilnim grupama pretpolimera³⁷. Nema i saradnici u svom radu tvrde da hidroksilni tip vezujućeg agensa reaguje sa izocijanatnim grupama umrežavajućeg agensa³⁸.

Postoje mnogi tipovi vezujućeg agenasa, međutim oni ne ispunjavaju zahteve u potpunosti. Najčešće korišćeni su na bazi cijanoamina, etanolamina (cikloheksil-dietanolamin, trietanolamin) i amina (trietilentetramin, tetraetilenpentamin)³¹. Nedostaci koji se ispoljavaju kod navedenih tipova jedinjenja su sledeći: jedinjenja bazirana na cijanoaminima su veoma bazna i uzrokuju formiranje amonijaka za vreme mešanja sa polimerom, menjaju konzistenciju mase koja postaje "suva" (konzistencija šlaga), zahtevaju duže vreme mešanja i imaju smanjenu rastvorljivost u polimeru. MAPO obezbeđuje dodatna mesta razgranjavanja, dok upotreba etanolamina uzrokuje slabije umreženo KRG³³.

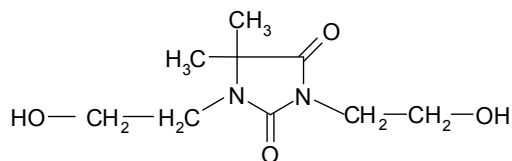
Korišćenje vezujućih agenasa je naročito potrebno za KRG na bazi hidroksi-terminiranih poli(butadiena), obzirom da su ovi polimeri slabo polarni i da su vrednosti mehaničkih karakteristika dosta niske³⁹. Zbog izrazite polarnosti, karboksi-terminirani poli(butadieni) ne zahtevaju upotrebu vezujućih agenasa. Ukoliko se za izradu KRG, kao pretpolimer, koristi karboksi-terminirani poli(butadien-co-akrilonitril) (CTBN), ispitivanja su pokazala da vrednosti mehaničkih karakteristika opadaju sa povećanjem temperature, što potvrđuje pretpostavku o značajnom udelu sekundarnih veza unutar KRG⁴⁰.

Hidantoini (Shema 2.16) se preporučuju kao novija grupa takozvanih "univerzalnih" vezujućih agenasa³³.



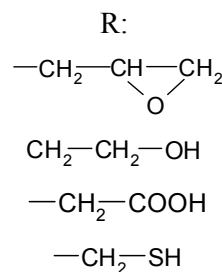
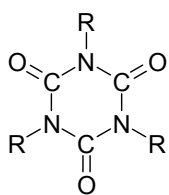
Shema 2.16. Hemijska struktura dimetilhidantoina i mogućih funkcionalnih grupa

Osnovu strukture ovih jedinjenja čine imid-amid-urea preko koje se ostvaruje interakcija između polimerne matrice i čestica oksidatora. Funkcionalne grupe na hidantoinu moraju biti reaktivne ili kompatibilne sa funkcionalnim grupama polimerne komponente. Često korišćen je N,N'-di(2-hidroksietil)-4,4-dimetilhidantoin (DHE) koji se vezuje kao kompleks između oksidatora i veziva (Shema 2.17).



Shema 2.17. Hemijska struktura N,N'-di(2-hidroksietil)-4,4-dimetilhidantoina (DHE)

Takođe, razvijena je posebna grupa vezujućih agenasa, trifunkcionalno supstituisanih izocijanurata, koja su u stanju da formiraju vezu sa površinom kristalnog oksidansa a takođe i sa vezivnom komponentom^{41,42,43}. Navedena grupa jedinjenja može se predstaviti formulom (Shema 2.18):



Shema 2.18. Hemijska struktura izocijanurata i mogućih funkcionalnih grupa

Izbor pojedinih funkcionalnih grupa u vezujućim agensima zavisi od vrste veziva, jer one moraju biti kompatibilne. Preporučuje se da grupe budu identične sa funkcionalnim grupama veziva, kako bi došlo do hemijske reakcije između vezujućeg agensa i veziva. Prema tome, hidroksi-, karboksi-, i epoksi-terminirani supstituenti vezujućih agenasa trebali bi se birati za poliestarska ili poliuretanska veziva. Vinil grupe su pogodne za veziva koja imaju takođe ove supstituente, kao što su polibutadieni ili poliizopreni. Merkapto-terminirani supstituenti trebalo bi da se upotrebe za veziva na bazi polisulfida ili poliestara.

Ukoliko je vezivo na bazi polibutadiena sa epoksi, karboksi, hidroksi ili merkapto završnim funkcionalnim grupama, supstituent -R u izocijanuratnom vezujućem agensu mora biti odabran tako da može reagovati sa terminiranom funkcionalnom grupom. Za hidroksi-terminirane poli(butadiene), ovi supstituenti mogu biti hidroksi, epoksi ili izocijanatno terminirane grupe. Isto razmatranje može se odnositi na polietarski vezivni sistem, gde će epoksi, hidroksi ili merkapto terminirane grupe uticati na izbor supstituenta u jedinjenju izocijanurata.

Dosadašnja istraživanja su pokazala da su trisupstituisani izocijanurati univerzalni u odnosu na korišćeni oksidator u okviru KRG^{44,45}. Mogu se uspešno koristiti sa svim poznatim i često upotrebljivanim oksidatorima, a posebno su se pokazali efikasni u KRG na bazi HTPB/RDX (ciklotrimetilentrinitramin) ili HMX (ciklotetrametilen-tetranitramin) jer do sada korišćeni vezujući agensi nisu hemijski reagovali sa nitraminskim energetske oksidatorima, što kod izocijanurata nije slučaj. Ispitivanja na elektronskim mikroskopima su pokazala da kod raketnih goriva sa dodatim trisupstituisanim izocijanuratima ne dolazi do pojave "ispadanja" kristala oksidansa prilikom savijanja goriva, što znači da je ostvarena njihova međusobna hemijska veza³⁹. Takođe, prilikom upotrebe sa ostalim komponentama koje se koriste za izradu kompozitnih raketnih goriva (metalno gorivo, antioksidant, plastifikator, umrežavajući agens i katalizator reakcije umrežavanja) nisu uočeni problemi sa međusobnom kompatibilnošću.

Prilikom izrade kompozitnih raketnih goriva, izocijanurati se u ukupnom sastavu dodaju u efektivnoj količini koja iznosi od oko 0,10 pa do čak 5 mas.%, ali najčešće se ove količine nalaze u granicama od 0,1 do 0,5 mas.% u odnosu na ukupnu masu goriva⁴⁴.

2.5. Reološka karakterizacija kompozitnog raketnog goriva

Obzirom na složenost uslova eksploatacije raketnih sistema kao i na specifičnosti polimernog veziva čvrstih raketnih goriva, neophodno je pored fizičko-hemijskih i energetskih poznavati i njihove reološke karakteristike kao i zakonitosti promene istih sa temperaturom i vremenom. Različiti oblici statičkih i dinamičkih naprezanja mogu dovesti do degradacije mehaničkih karakteristika što može biti ograničavajući faktor pouzdanosti i veka upotrebljivosti raketnih goriva, a u krajnjem slučaju izazvati i neželjenu eksploziju raketnog motora u fazi aktiviranja ili u fazi leta⁴⁶.

Klasične merne tehnike za određivanje parametara mehaničkih svojstava raketnih goriva ne zadovoljavaju u potpunosti vremenske pa i temperaturne uslove eksperimenta, što otežava sagledavanje temperaturne i vremenske zavisnosti njihovih svojstava.

Viskoelastična svojstva polimernih materijala

Polimerni materijali se ponašaju viskoelastično, odnosno, ispoljavaju istovremeno svojstva čvrstih tela i viskoznih tečnosti. Viskoelastična svojstva polimernih materijala

se mogu opisati promenom osnovnih reoloških parametara u zavisnosti od vremena i temperature:

- Modula,
- Komplianse i
- Viskoziteta.

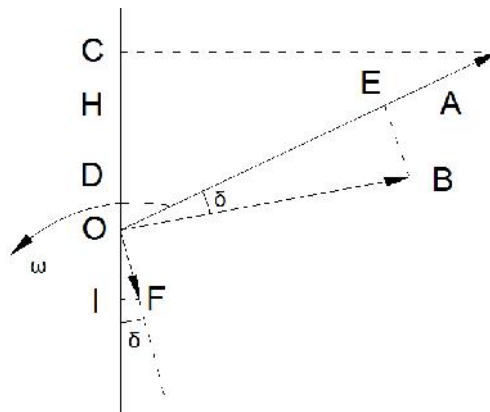
Parametri reološkog ponašanja i njihova zavisnost od temperature i vremena (brzine deformacije) jasno odražavaju makromolekulsku strukturu i, jednovremeno, opisuju svojstva od presudnog značaja za preradu i primenu polimernih materijala⁴⁷.

Određivanje vremenski zavisnih promena u polimerima koje se odigravaju pri konstantnom naponu (puzanje) ili konstantnoj deformaciji (relaksacija napona) predstavljale su prve metode koje su omogućavale sagledavanje njihovog viskoelastičnog ponašanja. Mada tehnički jednostavne, veoma precizne, zahtevale su veliki utrošak vremena ukoliko je bilo potrebno prikazati ponašanje polimernog materijala u širokom opsegu vremena i temperature. Procena ponašanja polimernih materijala u uslovima ekstermnih deformacija i temperatura i definisanje njihove elastičnosti u smislu povratnosti pri delovanju velikih deformacija, može da se vrši na dva načina: određivanjem svojstava materijala pri velikim i pri malim deformacijama. Određivanje zateznih karakteristika pri velikim deformacijama ne daje pouzdane informacije, jer vrednosti zateznih karakteristika merene pri velikim deformacijama u znatnoj meri zavise od prisustva grešaka u ispitivanom materijalu. Određivanjem karakteristika polimernih materijala (temperature ostakljivanja i viskoelastičnih svojstava) dinamičkim merenjima (pri malim deformacijama) pouzdano može da se utvrdi uticaj strukture polimera na delovanje spolja nametnutog napona i/ili deformacije. U poslednje vreme dolazi do ekspanzije dinamičko-mehaničkih ispitivanja pri kojima se meri odgovor (napon) materijala na nametnute periodične deformacije i određuju modul sačuvane energije (kao mera elastičnosti) i modul izgubljene energije (kao mera mehaničkih gubitaka), kao funkcije frekvencije (vremena) i temperature^{48,49}.

2.5.1. Dinamičko-mehanička termalna analiza (DMTA)

Dinamičko-mehanička termalna analiza (DMTA) jedna je od najosetljivijih metoda za analizu mehaničkog ponašanja materijala⁵⁰. Princip ove metode zasniva se na praćenju viskoelastičnog odziva ispitivanog materijala na ciklično (sinusoidalno) naprezanje.

Kao dopuna merenja puzanja ili relaksacije napona, koji su ograničeni eksperimentalnim mogućnostima, izvode se eksperimenti u kojima oscilujući napon ili deformacija deluju na uzorak materijala. Eksperimenti sa oscilacijama (poznati i kao dinamičko-mehanički eksperimenti), na taj način, predstavljaju značajan tehnički postupak za ispitivanje molekularne strukture i morfologije. Značajna karakteristika ovog postupka je raspoloživa širina spektra vremenskih perioda koje omogućava ova metoda tj. od 10^{-4} – 10^{+2} ciklusa/sekundi. Kod dinamičkih eksperimenata, napon će biti direktno proporcionalan izduženju, ako je veličina izduženja dovoljno mala. Ako je napon sinusiodne prirode i rezultujuće izduženje će se, takođe, sinusoidno menjati. Isto važi i kada je izduženje ulazna, a napon izlazna veličina. Međutim, u opštem slučaju, izduženje neće biti u fazi sa naponom i ovaj fenomen se može prikazati pomoću šeme rotirajućeg vektora⁵¹. Na Slici 2.8 prikazan je rotirajući vektor napona i razlaganje vektora izduženja na dve komponente u dinamičko-mehaničkom eksperimentu.



Slika 2.8. Rotirajući vektor napona i razlaganje vektora na dve komponente u dinamičko-mehaničkom eksperimentu

Veličina napona u bilo kom trenutku predstavljena je projekcijom OC vektora **OA** na vertikalnoj osi. Vektor napona **OA** rotira frekvencijom ω koja je jednaka sinusoidno promenljivom naponu. Dužina vektora **OA** je amplituda napona (maksimalna vrednost napona) primenjenog u eksperimentu. Izduženje je predstavljeno projekcijom OD vektora **OB** na vertikalnoj osi. Vektor izduženja **OB** rotira u istom smeru kao vektor

napona **OA** ugaonom frekvencijom ω , ali zaostaje za ugao δ . Veličina $\text{tg}(\delta)$ definiše se kao tangens ugla gubitaka ili kraće, faktor gubitaka.

Vektor izduženja **OB** može da se razloži na dve komponente:

- vektor **OE**, koji je istog smera kao smer vektora napona **OA** i
- vektor **OF**, koji je normalan na vektor napona **OA**.

Projekcija OH vektora **OE** na vertikalnoj osi je veličina izduženja koje je u fazi sa naponom u bilo kom trenutku vremena. Projekcija OI vektora **OF** na vertikalnoj osi je veličina izduženja koja za $\pi/2$ rad (četvrtina ciklusa) nije u fazi sa naponom.

Slično iznetom principu, napon se može razložiti na dve komponente:

- jednu koja je u smeru vektora izduženja **OB** ($\sigma' = \sigma_o \cdot \cos \delta$) i
- drugu koja nije u fazi sa vektorom izduženja **OB** ($\sigma'' = \sigma_o \cdot \sin \delta$) za $\pi/2$ rad.

Odnos komponente napona koja je u fazi sa izduženjem i amplitude izduženja (maksimalne vrednosti izduženja) naziva se modul sačuvane energije (E' u testu zatezanja, G' u testu smicanja) i dat je izrazom (2.5):

$$E' = \sigma' / \varepsilon_o = \left(\sigma_o / \varepsilon_o \right) \cos \delta \quad (2.5)$$

Modul sačuvane energije je povezan sa periodičnim skladištenjem tj. ulaganjem i potpunim oslobađanjem tj. korišćenjem energije u sinusoidnom deformacionom procesu.

Odnos komponente napona koja nije u fazi sa izduženjem i amplitude izduženja naziva se modul izgubljene energije (E'' u testu zatezanja G'' u testu smicanja) i predstavljen je izrazom (2.6):

$$E'' = \sigma'' / \varepsilon_o = \left(\sigma_o / \varepsilon_o \right) \sin \delta \quad (2.6)$$

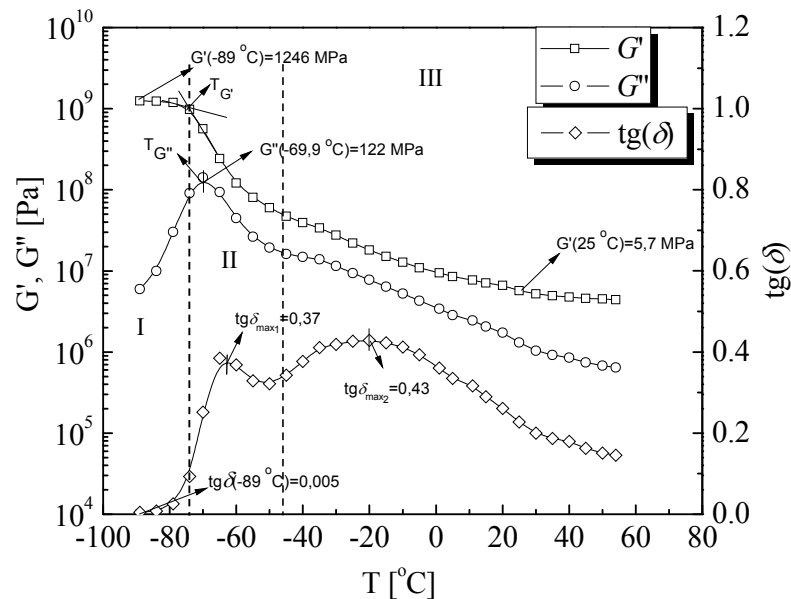
Modul izgubljene energije odražava nepovratno dejstvo primenjene mehaničke energije koja izaziva viskozno tečenje u materijalu (najčešće izgubljene u vidu toplotne energije).

Tangens faznog ugla pomeraja između vektora napona i deformacije, $\text{tg}(\delta)$ definisan je odnosom modula izgubljene i modula sačuvane energije prema izrazu (2.7):

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (2.7)$$

Karakteristične oblasti viskoelastičnog ponašanja kompozitnog raketnog goriva

U zavisnosti od temperature ili vremena (brzine deformacije), razlikuju se tri oblasti tipičnog viskoelastičnog ponašanja kompozitnog raketnog goriva (Slika 2.9)⁵². U *oblasti staklastog stanja*, pri dovoljno niskim temperaturama ili velikim brzinama deformacije, gorivo se nalazi ispod T_g i karakteriše ga modul čija je vrednost reda veličine 10^9 Pa. Prelazna oblast uključuje T_g , koja se manifestuje kao tačka prevoja na krivoj temperaturne zavisnosti modula, ili maksimum na krivoj temperaturne zavisnosti $\operatorname{tg}(\delta)$. U toj oblasti vrednost modula se smanji za oko 1000 puta. Treća oblast, *oblast gumolikog platoa*, gde se vrednost modula neznatno menja sa povećanjem temperature ili smanjenjem brzine deformacije, karakteristična je, kako za kompozitna raketna goriva tako i za gorivno-vezivnu komponentu koju u osnovi čini umreženi polimer. Kod linearnih polimera, iza oblasti gumolikog platoa, koji je posledica postojanja prepletaja polimernih lanaca, javlja se oblast *viskoznog tečenja - završna oblast*, u kojoj su uslovi delovanja temperature ili vremena takvi da napon izaziva nepovratnu deformaciju materijala.



Slika 2.9. Oblasti viskoelastičnog ponašanja tipičnog KRG prikazane na logaritamskom dijagramu u funkciji temperature⁵²

Položaj tri karakteristične oblasti na osi temperature (frekvencije) zavisi od toga koji deo konformacionih pokreta može da se izvede u toku trajanja perioda oscilujuće deformacije, obzirom da nasumično sklupčani molekuli polimera, zahvaljujući raspoloživoj toplotnoj energiji, stalno menjaju svoj oblik, uvijajući se i rotirajući⁵³.

Oblast staklastog stanja (I). Na vrlo niskim temperaturama (visokim frekvencijama), segmenti makromolekula u toku vrlo kratkog perioda oscilujuće deformacije ne uspevaju da promene konformaciju, već lokalni pokreti odgovaraju deformaciji koji se odigrava preko deformacije međuatomskih rastojanja i uglova veza, i izuzetno, pri većem sadržaju energije pokretanjem bočnih grupa. Modul sačuvane energije (mera elastičnosti) dostiže vrednost reda veličine 10^9 Pa. Modul izgubljene energije karakteriše niža vrednost (reda veličine 10^6 Pa), tako da je polimer u stanju da znatno veći udeo spolja nametnutog napona povрати nakon prestanka periodične deformacije, nego što se nepovratno izgubi na konformacione promene.

Prelazna oblast (II). Sa povećanjem frekvencije iznad oblasti platoa sve su malobrojnije vrste konformacijskih promena koje mogu da se odigraju za vreme perioda oscilacije. Konformacijske promene ne drže korak sa spoljnjim silama i veći deo energije deformacije gubi se u vidu toplote, pa modul izgubljene energije takođe raste. Za vreme perioda oscilacije odigravaju se samo ograničeni pokreti, a na višim frekvencijama dostiže se oblast staklastog stanja. Viskoelastična svojstva nekog polimera u prelaznoj oblasti u velikoj meri zavise od temperature, zbog njenog uticaja na vreme relaksacije. Vreme relaksacije predstavlja vreme potrebno da se izvrši kompletna konformacijska transformacija pod dejstvom spoljnog napona. Uticaj temperature na vreme relaksacije prvenstveno se odražava kroz promenu monomernog koeficijenta trenja ζ_0 , koji naglo opada sa porastom temperature. U prelaznoj oblasti, između staklastog stanja i oblasti gumolikog platoa, ponašanje polimera posledica je kooperativnih pokreta segmenata polimerne mreže. To kretanje zavisi od prosečnog, za sve molekule istog, monomernog koeficijenta trenja ζ_0 ⁴⁷. Ovaj koeficijent trenja predstavlja silu po ostatku monomera koja se suprotstavlja kretanju malog segmenta molekula. On je mera lokalne pokretljivosti molekula. Sa smanjenjem trenja povećava se pokretljivost segmenata polimernih lanaca i smanjuje vreme relaksacije.

Oblast platoa (III). U opsegu temperatura (frekvencija) gde se vrednost modula sačuvane energije sporo menja, ponašanje materijala je blisko idealnoj elastičnosti, u

smislu povratnosti pri delovanju velikih deformacija, s obzirom da se mali deo energije gubi pri periodičnim deformacijama. I u ovoj oblasti modul izgubljene energije, G'' , ima nižu vrednost od modula sačuvane energije, G' . Kako osnovu kompozitnog raketnog goriva čini slabo umrežena polimerna matrica, u ovoj oblasti postoji, slabo izražena, promena na krivoj temperaturne zavisnosti G' . Temperaturne zavisnosti G' kod goriva na bazi HTPB pokazuju da se trend pada ove vrednosti nastavlja i na temperaturama iznad 25 °C. Za navedena goriva, promena vrednosti G' u temperaturnom opsegu od 25 °C do 55 °C iznosi oko 30 %⁵⁴. Ovo predstavlja problem prilikom određivanja vrednosti G' u oblasti gumolikog stanja, a posledica je pojave poznate kao "dewetting", odnosno ogoljavanja čestica oksidatora⁵⁵. Za umrežene polimere, vrednost modula sačuvane energije dostiže vrednost G_e , koja je približno konstantna i predstavlja ravnotežni modul smicanja. Oblast platoa definisana je širinom i brojom vrednosti modula sačuvane energije, koji je nezavisan od frekvencije i iznosi oko 10^5 Pa. Neumreženi-linearni polimeri male molarne mase ne mogu da dostignu ravnotežni modul G_e i, pri dovoljno dugim vremenima, pokazuju viskozno tečenje. Kod amorfnih linearnih polimera velike molarne mase, međutim, javlja se pseudoravnotežni modul G_n^0 , kao posledica postojanja prepletaja, koji utiču na pokretljivost makromolekulskih lanaca slično primarnim poprečnim vezama kod umreženih polimera. Za razliku od prepletaja, primarne poprečne hemijske veze umreženih polimera ne iščezavaju sa porastom temperature. Zato na višim temperaturama ne dolazi do viskoznog tečenja i modul sačuvane energije zadržava vrednost koja karakteriše i oblast platoa. Sa porastom stepena umreženja, čemu odgovara smanjenje molarne mase segmenta između mesta umreženja (M_c), vrednost modula sačuvane energije u ovoj oblasti se povećava.

Kod slabo umreženih elastomera, ravnotežni modul sličan je po vrednosti modulu prepletaja neumreženog elastomera i iznosi oko 7×10^5 Pa. Pri visokim stepenima umreženosti, moduli sačuvane energije su reda veličine 10^7 Pa, a efekat premošćenja znatno nadmašuje doprinos prepletaja. Vrednost platoa modula sačuvane energije progresivno raste sa povećanjem sadržaja punioca. U slučaju aktivnih punilaca, između njihovih čestica i polimernih lanaca formiraju se jake sekundarne veze, čiji je efekat sličan hemijskim vezama⁵⁶. Na temperaturama iznad T_g umrežene polimere, uopšte, karakterišu velike vrednosti ravnotežnog modula. Kada se elastomeru doda punioc, bez obzira na stepen ojačanja, oblast gumolikog platoa zamenjuje postepena relaksacija,

koja je proširena veoma dugim vremenima. Ovaj uslov neravnoteže sugerije postojanja sekundarnog relaksacionog mehanizma koji se može povezati ili sa prisustvom čestica punioca ili sa interakcijom između čestica punioca i veziva.

Promene u strukturi polimera imaju uticaja na oblik i zavisnosti modula na osi frekvencije karakterističnih oblasti viskoelastičnog ponašanja⁵⁷.

Molarna masa. Molarna masa utiče na krivu frekvencione, odnosno temperature zavisnosti modula sačuvane energije samo u oblasti platoa gumolikog ponašanja. U slučaju odsustva primarnih poprečnih veza, gumoliko ponašanje polimera posledica je prisustva prepletaja. Ako molarna masa nije dovoljno velika, dužina platoa će biti manje izražena, ali nagib ove oblasti će biti znatno manji nego u prelaznoj ili završnoj oblasti. Kriva modula u oblasti platoa neće biti sasvim ravna ni u slučaju da je raspodela molarnih masa u polimeru široka, a granica prelaza u završnu oblast neće biti sasvim jasno definisana zbog šire raspodele vremena relaksacije. Povećanje molarne mase polimera izaziva proširenje oblasti gumolikog platoa ka višim temperaturama, dok se sa povećanjem širine raspodele molarnih masa smanjuje uticaj temperature na promenu modula.

Na temperaturama ispod T_g , molarna masa nema značajnog uticaja na veličinu modula.

Stepen umreženosti. Stepem umreženosti ima uticaja na oblik i položaj krive zavisnosti modula od temperature. Slabo umrežavanje ograničava tečenje polimera i oblast gumolikog platoa postaje šira: sa povećanjem stepena umreženosti povećavaju se vrednosti modula (Slika 2.9).

Mikrostruktura. Stepem kristaliničnosti, takođe, pokazuje značajan uticaj na oblik i položaj krive temperature zavisnosti modula sačuvane energije, slično kao stepen umreženosti. Modul u oblasti gumolikog platoa raste sa povećanjem stepena kristaliničnosti. Na temperaturi koja odgovara tački topljenja kristalnih oblasti dolazi do naglog pada modula.

2.5.2. Temperatura ostakljivanja

Jedan od načina definisanja temperaturnog ponašanja polimernog materijala je određivanje njegove temperature ostakljivanja, T_g .

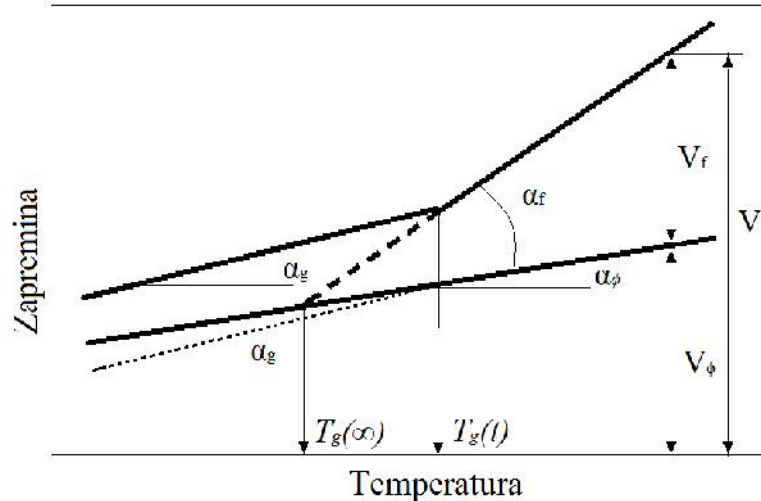
Temperatura ostakljivanja predstavlja uzak temperaturni interval u kome dolazi do drastične promene u ponašanju polimernog materijala. Svojstva koja se znatno menjaju

na temperaturi ostakljivanja su: specifična zapremina, specifična toplota, viskoelastična svojstva, toplotna provodljivost i dr. Temperatura ostakljivanja je karakteristika amorfni polimera, dok su u polimerima koji delimično kristališu promene manje izražene, obzirom da se dešavaju samo u nekristalnim regionima. Temperatura ostakljivanja predstavlja jedan od faznih prelaza drugog reda, tzv. sekundarnu relaksaciju. Ispod ove temperature, polimerni materijal se nalazi u staklastom, a iznad nje u gumolikom stanju⁵⁸. Stanje u kome se polimer nalazi definisano je pokretljivošću segmenata makromolekulskih lanaca. U staklastom stanju atomi makromolekulskog lanca samo vibriraju oko utvrđenih ravnotežnih položaja. Sa povećanjem temperature povećava se amplituda tih vibracija, tako da na T_g postaje moguće pokretanje određenih celih grupacija atoma (segmenata) polimernih lanaca. Iznad T_g , segmenti mogu da ostvare rotaciono, translatorno i difuziono kretanje, a na dovoljno visokim temperaturama kod linearnih polimera može da se javi viskozno tečenje kao potpuno nepovratna deformacija.

Prema teoriji slobodne zapremine, slobodna zapremina koja omogućava konformacione promene u materijalu, na temperaturi ostakljivanja dostiže konstantnu vrednost i ne smanjuje se sa daljim smanjenjem temperature ispod T_g ⁵⁹. Slobodna zapremina se definiše kao deo ukupne zapremine koja kao slobodan prostor okružuje molekule, tj. onaj deo koji preostaje kada se od ukupne zapremine oduzme deo zapremine koji zahvataju molekuli svojim vibracijama (okupirana zapremina). Približno, segmenti nekog polimernog lanca mogu da se predstavljaju kao čvrsta tela, a slobodna zapremina kao šupljine koje postoje između ovih segmenata zbog uslova pakovanja. Obično se pretpostavlja da na temperaturi ostakljivanja i na temperaturama ispod T_g slobodna zapremina ostaje nepromenjena, što je posledica zamrzavanja konformacione strukture polimernog lanca u toj oblasti temperatura. Pretpostavlja se da na T_g slobodna zapremina dostiže neku konstantnu vrednost, koja je suviše mala da bi dopustila konformacione pokrete segmenata polimernih lanaca. Nasuprot ovome, iznad T_g slobodna zapremina se povećava i postaje dovoljno velika da dopusti da se dešavaju takvi pokreti.

Na Slici 2.10 prikazana je zavisnost zapremine amorfno polimera od temperature, gde je V_ϕ - zauzeta zapremina (zapremina okupirana molekulima tečnosti), V_f - slobodna

zapremina, α_g - koeficijent toplotnog širenja slobodne zapremine ispod T_g i α_f - koeficijent toplotnog širenja slobodne zapremine iznad T_g .



Slika 2.10. Prikaz zavisnosti zapremine amorfnog polimera od temperature

Toplotno širenje nekog polimera iznad njegove T_g u velikoj meri posledica je naglog povećanja slobodne zapremine, pa je to razlog i skokovitog povećanja koeficijenta toplotnog širenja na tim temperaturama. Na ovoj pojavi zasnovana je dilatometrijska metoda određivanja T_g .

Pored dilatometrije, za određivanje T_g često se primenjuje i kalorimetrija, pri čemu se na T_g opaža diskontinualna (skokovita) promena toplotnog kapaciteta (specifične toplote).

Prelaz u staklasto stanje kod amorfni polimera praćen je izrazitim promenama njihovog viskoelastičnog odgovora. Tako, u uslovima dinamičkih ogleda, modul sačuvane energije obično opada za oko 3 logaritamske dekade u blizini tačke ostakljivanja, a modul izgubljene energije i tangens ugla gubitaka pokazuju maksimalne vrednosti u ovoj oblasti.

Svaka eksperimentalna metoda određivanja T_g , zbog relaksacionog karaktera faznog prelaza drugog reda, daje različite rezultate zavisno od brzine hlađenja, odnosno od brzine deformacije. Zato treba, radi poređenja vrednosti T_g , ukazati na metodu i uslove izvođenja merenja⁶⁰.

Parametri koji utiču na temperaturu ostakljivanja

Svi parametri koji utiču na pokretljivost segmenata lanaca imaju uticaja i na temperaturu ostakljivanja, T_g ⁵⁷. To mogu biti sledeći parametri:

Struktura osnovnog polimernog lanca. Prisustvo fleksibilnih grupa u znatnoj meri povećava fleksibilnost lanca i redukuje T_g , odnosno pomera T_g ka nižim vrednostima.

Uticaj bočnih grupa. Prisustvo krutih bočnih grupa povećava temperaturu ostakljivanja, dok se sa povećanjem dužine fleksibilnih bočnih grupa, snižava ova vrednost.

Polarnost osnovnog polimernog lanca. Temperatura ostakljivanja povećava se sa povećanjem polarnosti osnovnog lanca, jer se zbog povećanja intermolekulskih sila, smanjuje pokretljivost glavnog lanca.

Molarna masa. Uticaj molarne mase na T_g može da se objasni pomoću koncepta slobodne zapremine. Slobodna zapremina oko krajeva polimernih lanaca veća je nego oko njegovih središnjih delova zbog nesavršenog pakovanja krajeva lanaca. Sa sniženjem molarne mase povećava se broj krajeva lanaca, povećava se slobodna zapremina i snižava T_g . Formiranjem makromolekula, T_g postaje nezavisna od molarne mase, pošto koncentracija krajeva lanaca postaje zanemarljiva⁵⁸.

Stepen umreženosti. Sa povećanjem stepena umreženosti, smanjuje se pokretljivost segmenata polimernih lanaca, povećava se T_g i širi temperaturna oblast ostakljivanja. Pri nižem stepenu umreženosti, vrednost T_g malo se menja sa promenom gustine poprečnih veza, a tek pri visokim stepenima umreženosti dolazi do porasta T_g , jer velika gustina polimerne mreže ograničava pokretljivost segmenata.

Punioci. Uvođenje punioca u elastomernu matricu izrazito utiče na viskoelastična svojstva ovih materijala. Efekat izazvan uvođenjem punioca ogleda se kroz često izučavani odnos između zapreminske frakcije punioca i ravnotežnog modula ili ispitivanjem uticaja punioca na nelinearni viskoelastični odziv i kompleksno termoreološko ponašanje kompozitnih materijala. Uloga punioca u okviru elastomerne mreže varira od kompleksne interakcije između punioca i polimera i široke lepeze mogućih kombinacija punioc/vezivo. Ove kombinacije se uopšte mogu klasifikovati kao "reinforcing" (ojačavanje) ili "nonreinforcing". Izraz "reinforcing" koristi se za sisteme u kojima punioc reaguje sa vezivom i, kao posledica nastaje povećanje zatezne čvrstoće i

ostalnih mehaničkih svojstava. S druge strane "nonreinforcing" punioci slabo interaguju sa vezivom što neznatno utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava ovih materijala. Pomenuta klasifikacija je, međutim, empirijska, sa dosta primera koje karakteriše ponašanje između dva navedena. Punioci obično ne utiču na T_g , mada je temperaturni interval prelaza u staklasto stanje širi, a prelaz manje izražen. Ovo se objašnjava pojavom dopunskih relaksacionih procesa koji su u vezi sa uzajamnom interakcijom punilac-polimer. Od posebnog značaja na polju izučavanja elastomernih materijala jeste ispitivanje uticaja čestica za ojačanje materijala na T_g polimera. Sa razlogom je za očekivati da fizička adsorpcija ili hemijsko vezivanje polimernih lanaca i čvrstih čestica može usporiti dinamiku polimera, što može uticati na povećanje temperature staklastog prelaza polimernih lanaca u blizini površine čestica punioca. Međutim, dok pojedine studije pokazuju povećanje vrednosti T_g nakon dodatka čađi, silicijum-dioksida ili drugih punioca, drugi radovi ne ukazuju na promenu T_g ili čak na sniženje ove vrednosti. Priroda međupovršinskih interakcija između polimera i čestica punioca može da objasni neke od različitih rezultata koji se odnose na efekat punioca na T_g . Dinamičko-mehanička ispitivanja se često koriste za proučavanje uticaja čestica punioca na T_g polimera, ali mnoge od ovih studija donose zaključke na osnovu pika dobijenog ispitivanjem temperaturne zavisnosti $\text{tg}(\delta)$ koji se javlja u oblasti ostakljivanja. Ovo može biti problematično jer na vrednost $\text{tg}(\delta)$ u prelaznoj oblasti utiču ne samo lokalni pokreti segmenata polimerne mreže (koji uzrokuju pomeranje modula izgubljene energije ka nižim temperaturama), već i prisustvo punioca (koji uzrokuje pomeranje modula sačuvane i modula izgubljene energije ka višim temperaturama).

2.5.3. Tangens ugla gubitaka i njegovo značenje

Molekularna interpretacija viskoelastičnog ponašanja može se izvršiti razmatranjem tangensa ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)$. Ova reološka veličina se određuje dinamičko-mehaničkim merenjima, u bilo kom načinu ispitivanja (uvijanje, smicanje, zatezanje). Za elastomerne matrice napunjene čvrstim česticama, gde spadaju kompozitna raketna goriva, uvijanje predstavlja sasvim prihvatljiv način ispitivanja, koji omogućava određivanje karakteristika polimernog veziva isključujući posledice kontakta čvrstih čestica, što se ne može tvrditi za ostale moguće načine nametanja deformacije⁶¹.

Ugao faznog pomaka ili tangens ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)$ definisan je odnosom modula izgubljene i modula sačuvane energije prema izrazu 2.6. Drugim rečima, $\text{tg}(\delta)$ jednak je odnosu izgubljene energije usled tečenja i maksimalne potencijalne energije očuvane u ispitivanom materijalu. Za idealno elastične materijale $\text{tg}(\delta)$ je jednak 0 (npr. kod metala), dok kod polimera, naročito u području prelaza iz staklastog u viskoelastično stanje, ugao kašnjenja, (δ) može dostići vrednost i do 30° (Tabela 2.12).

Tabela 2.12. Odnos između tangensa ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)$ i ponašanja materijala⁶²

| Ugao gubitaka [stepeni] | $\text{tg}(\delta)$ | ponašanje materijala | |
|----------------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------------|
| 0 | 0,0 | idealno elastično | nema rasipanja primenjene energije |
| 10 | 0,176 | viskoelastično | slabo disipativan |
| 20 | 0,364 | viskoelastično | srednje disipativan |
| 30 | 0,577 | viskoelastično | Disipativan |
| 45 | 1,0 | viskoelastično | jako disipativan |
| 71,6 | 3,006 | viskozno | veoma jako disipativan |
| 84,3 | 10,019 | viskozno | veoma jako disipativan |
| 90 | neograničen | idealno viskozno | primenjena energija se potuno rasipa |

Ponašanje KRG slično je ponašanju elastomera, odnosno diktirano je strukturom GVK. Izraz "ostakljivanje" ili "staklasti prelaz" označava temperaturno indukovani prelaz amorfne polimerne faze iz energetski elastičnog u entropijski elastično stanje i obrnuto. Odnosi se na relaksacioni proces koji uključuje kooperativne pokrete segmenata polimerne mreže, a podrazumeva prelaz iz energetski (staklasto) elastičnog u entropijski (gumoliko ili visoko-) elastično ponašanje ili obrnuto^{62,63,64}.

Prelaz iz staklastog u gumoliko (viskoelastično) stanje indukovano je porastom temperature. Uslov za ovakve kooperativne pokrete segmenata polimerne mreže jeste postizanje što niže vrednosti unutrašnje energije, prikazane u jednačini Gibbs-ove slobodne energije, jednačina (2.8):

$$\Delta G(p, T) = \Delta H(p, T) - T \cdot \Delta S(p, T) \quad (2.8)$$

gde je: ΔG - Gibbs-ova slobodna energija, ΔH - entalpijski član, T - temperatura, ΔS - entropijski član.

U energetski elastičnom stanju unutrašnja energija je kontrolisana energetskim interakcijama između molekula polimera. Entalpijski član, ΔH , značajno utiče na vrednost Gibbs-ove slobodne energije, ΔG ⁶⁵.

Zbog nižih temperatura, udaljenosti između segmenata polimernih lanaca su male, pokretljivost je ograničena i lokalne dipol-dipol interakcije imaju snažan uticaj na sniženje vrednosti unutrašnje energije, stoga entalpijski član ΔH postaje znatno negativan. S druge strane entropijski član ne igra značajnu ulogu, jer je zanemarljivo malo promena u konformaciji polimernih lanaca. U energetski elastičnom stanju entropijski član je znatno manji u odnosu na entalpijski član.

Nasuprot tome, u entropijski elastičnom stanju unutrašnja energija nije kontrolisana energetskim interakcijama između molekula polimera. U gumolikom stanju, na višim temperaturama, povećanje raspoložive slobodne zapremine daje više mogućnosti segmentima polimernih lanaca da realizuju više konformacija, što podrazumeva povećanje entropije. U entropijski elastičnom stanju unutrašnja energija je niska, odnosno nije kontrolisana energetskim interakcijama između molekula polimera. Povećanje slobodne zapremine, koja je dostupna na višim temperaturama, omogućava im mogućnost različitih konformacija. Ovo dalje znači povećanje entropije, što znači povećanje izraza $T\Delta S$ (pozitivna vrednost), a vrednost ΔG postaje više negativna. Entropijski član, $T\Delta S$, značajno utiče na vrednost Gibbs-ove slobodne energije, ΔG .

Vrednost entalpijskog člana, ΔH raste (manje negativan u odnosu na energetski elastično stanje), ali ne utiče značajno jer vrednost neosetno varira sa promenom temperature iznad temperature ostakljivanja. Rastojanja između segmenata polimernih lanaca rastu. Lokalne dipol-dipol interakcije su zanemarljive (slabo izražene) zbog kooperativnih pokreta segmenata polimernih lanaca, koji svode vrednost ovih interakcija na zanemarljive vrednosti. Svaki efekat koji smanjuje mogućnost realizacije konformacije polimernih lanaca (prisustvo punioca ili interakcija punioc-polimer) utiče na smanjenje entropijskog dela i povećanje izraza za entalpiju čineći materijal manje entropijski elastičnim, što utiče na smanjenje kapaciteta deformacije.

Parametri koji utiču na tangens ugla gubitaka

Veći broj kooperativnih pokreta segmenata polimerne mreže uzrokuje porast vrednosti tangensa ugla gubitaka, odnosno povećanje površine na krivoj zavisnosti ovog parametra od temperature.

Što je veća pokretljivost segmenata polimerne mreže ili strukturnih elemenata polimernih lanaca, niža je vrednost temperature ostakljivanja. Veća slobodna zapremina za kooperativne pokrete segmenata polimerne mreže uzrokuje nižu vrednost temperature ostakljivanja.

Uticaj plastifikatora

Plastifikator prodire između polimernih lanaca, raskidajući interakcije između segmenata polimernih lanaca ili samih polimernih lanaca. Na ovaj način raste pokretljivost, delom zbog smanjenja energije interakcije između polimernih lanaca delom zbog uticaja na povećanje slobodne zapremine. Kao rezultat, temperatura ostakljivanja pomera se ka nižim vrednostima, a vrednost $\text{tg}(\delta)$ raste (povećava se površina koja odgovara pokretljivosti određenih frakcija polimerne mreže).

Uticaj čestica punioca

Prisustvo punioca utiče na smanjenje vrednosti $\text{tg}(\delta)$ ograničenjem pokretljivost polimernih lanaca. Ovo, čak i u odsustvu bilo kakvog tipa interakcija, uzrokovano je geometrijskim razlozima. Sa povećanjem sadržaja punioca izraženije je smanjenje pokretljivosti.

Prisustvo čestica punioca utiče na glavni relaksacioni prelaz elastomernog veziva. Određene frakcije veziva ostaju "netaknute" u prisustvu punioca. Temperatura koja odgovara ovom prelazu ostaje ista, ali intenzitet može biti dosta manji u odnosu na intenzitet koji odgovara relaksacionom prelazu elastomerne polimerne matrice. Aktivni punioci ostvaruju interakcijama sa polimernom matricom ograničenja pokretljivosti u svojoj blizini. Ako je pokretljivost svedena na takav nivo da je formiran sloj veziva oko čestica punioca pojavljuje se novi prelaz (relaksacija) uzrokovan ograničenom pokretljivošću sloja polimera oko čestica punioca. Slobodna zapremina polimernih lanaca je dosta manja, veća temperatura je potrebna da bi se inicirali kooperativni pokreti segmenata polimerne mreže iz energetskog u entropijsko elastično stanje.

2.6. Uticaj temperature na vremenski zavisna mehanička svojstva polimera

Polimerne materijale karakterišu vremenski zavisna mehanička svojstva koja mogu značajno uticati na performanse gotovog proizvoda. Stepem promene mehaničkih svojstava tokom vremena zavisi od niza faktora. Primarno, od temperature, pritiska,

vlažnosti kao i od uslova kojima je materijal izložen tokom proizvodnje i primene. Stoga, procesni parametri, kao što su pritisak i temperatura, predstavljaju ključnu ulogu u određivanju kvaliteta proizvoda dobijenog primenom različitih tehnoloških postupaka. Neodgovarajući procesni uslovi, čak i u slučaju odsustva bilo kakvog mehaničkog napona, mogu izazvati otkaz (lom) materijala, posebno u prisustvu odgovarajućih punioca.

Zahtev za održivim razvojem uslovljava optimizaciju funkcionalnih i mehaničkih svojstava multikomponentnih sistema, kao što su kompozitni i hibridni materijali. Optimizacija upotrebe materijala zahteva potpuno razumevanje uticaja temperature na vremensku zavisnost karakteristika ispitivanih materijala.

Efekat temperature na vremenski zavisna mehanička svojstva polimera je relativno dobro razjašnjen iako određeni broj nedoumica ostaje otvoren. Iznad temperature ostakljivanja modelovanje ovog efekta je generalno izvršeno dobro poznatom WLF jednačinom, koja je naziv dobila po svojim autorima Williams, Landell i Ferry-ju. WLF jednačina se bavi ponašanjem relaksacije ili retardacije koji proističu iz mikro-Brown-ovih (ili segmentalnih) pokreta polimernih lanaca⁶⁶. Ova jednačina je izvedena razmatrajući koncept slobodne zapremine.

2.6.1. Doolittle-ova jednačina

Veliki broj teorija za modelovanje efekata termodinamičkih parametara (temperature ili pritiska) na vremensko zavisno ponašanje polimernih materijala baziran je na konceptu slobodne zapremine. A.K. Doolittle i D.B. Doolittle uveli su ovaj koncept tokom ispitivanja viskoziteta tečnosti⁶⁷. Pretpostavili su da promena viskoziteta zavisi od raspodele šupljina veličine molekula unutar tečnosti. Suma ovih šupljina predstavlja slobodnu zapreminu, koja direktno utiče na pokretljivost molekula tečnosti. Ustanovljen je empirijski izraz (2.9) za viskozitet tečnosti, η :

$$\eta = A \cdot \exp B \frac{V_\phi}{V_f} = A \cdot \exp B \frac{V - V_f}{V_f} = A \cdot \exp B \left[\frac{1}{f} - 1 \right] \quad (2.9)$$

gde je: η - viskozitet, A i B - konstante materijala, V_ϕ - zauzeta zapremina (zapremina okupirana molekulima tečnostima), V_f - slobodna zapremina.

Slobodna zapremina predstavlja nezauzet intermolekularni prostor dostupan za kooperativne pokrete segmenata molekula. Može se posmatrati kao višak zapremine, tj. kao zapremina koja prevazilazi okupiranu zapreminu.

Makroskopski posmatrano, ukupna zapremina iznosi:

$$V = V_{\phi} + V_f \quad (2.10)$$

gde je f - udeo slobodne zapremine (izraz 2.11):

$$f = V_f / V \quad (2.11)$$

Koncept slobodne zapremine šematski je prikazan na Slici 2.10. Temperatura utiče na slobodnu zapreminu. U jednačini 2.12, η i f predstavljaju viskozitet i udeo slobodne zapremine, respektivno na datoj temperaturi, T . Postavljajući η_0 i ϕ_0 kao iste veličine na izabranoj referentnoj temperaturi T_0 , dolazi se do izraza za odnos viskoziteta:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp B \left[\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right] \quad (2.12)$$

Izvorna Doolittle-ova jednačina odnosi se na tečnosti koji se sastoje od molekula malih dimenzija. Williams i koautori su prilagodili ovu jednačinu, modifikacijom Rouse-ove teorije ponašanja polimera u beskonačno razblaženom rastvoru, za opisivanje ponašanja polimera u masi⁶⁸. Na osnovu ovog pristupa predložen je izraz (2.13):

$$\frac{\eta_f(T)}{\eta_f(T_0)} = \frac{\tau_i(T)}{\tau_i(T_0)} \quad \text{ili} \quad \frac{\eta_f}{\eta_{f_0}} = \frac{\tau_i}{\tau_{i_0}} \quad (2.13)$$

gde je: η_f - ravnotežni viskozitet, τ_i - relaksaciono vreme na istoj temperaturi, T . Vrednosti η_{f_0} i τ_{i_0} su iste vrednosti na referentnoj temperaturi, T_0 .

Koristeći proporcionalnost možemo definisati temperaturnu funkciju pomeraja (kraće: faktor pomeraja), a_T , kao:

$$a_T = \frac{\tau}{\tau_0} = \exp B \left[\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right] \quad (2.14)$$

Ako za referentnu temperaturu odaberemo temperaturu ostakljivanja:

$$a_T = \frac{\tau}{\tau_0} = \exp B \left[\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right] \quad (2.15)$$

gde je f_g - udeo slobodne zapremine na temperaturi ostakljivanja.

Logaritamska forma jednačine (2.15) ima sledeći oblik:

$$\log a_T = \frac{B}{2.303} \left[\frac{1}{f(T)} - \frac{1}{f(T_0)} \right] = \frac{B}{2.303} \left[\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right] \quad (2.16)$$

Gde $\log a_T$ predstavlja rastojanje za koje je potrebno pomeriti podatke zabeležene na temperaturi T , odnosno superponirati sa podacima zabeleženim na referentnoj

temperaturi T_0 duž logaritamske vremenske ose. Jednačina (2.14) predstavlja polaznu osnovu za temperaturne funkcije pomeraja koje su bazirane na konceptu slobodne zapremine.

2.6.2. Williams-Landell-Ferry-jeva (WLF) jednačina

Od trenutka proizvodnje pa do trenutka eksploatacije (aktiviranja) raketni motor je izložen dejstvu mnogobrojnih opterećenja koja uzrokuju različita naprezanja u pogonskom punjenju i utiču na promene reoloških karakteristika raketnog goriva, što ima za posledicu smanjenje pouzdanosti sistema u celini. Smatra se da je najkritičnija faza rada raketnog motora faza iniciranja procesa sagorevanja. Tom prilikom raketno gorivo izloženo je deformaciji velike brzine, reda veličine $1-6 \text{ ms}^{-1}$, što odgovara brzini periodične deformacije $628-3140 \text{ rads}^{-1}$. Ovako velike brzine deformacije veoma teško se postižu u realnim uslovima ispitivanja. Dinamičko-mehaničkim merenjima pri malim deformacijama moguće je dobiti informacije o ponašanju materijala i pri tako velikim brzinama deformacije⁶⁹.

Za eksplicitno izražavanje uticaja vremena, temperature i brzine deformacije na reološke karakteristike kompozitnih raketnih goriva, koja po svom sastavu spadaju u grupu polimernih materijala, vrlo je teško postaviti odgovarajući matematički model koji bi davao zadovoljavajuće rezultate za praktičnu upotrebu. Za te potrebe još uvek se najčešće primenjuje princip temperaturno-vremenske superpozicije (Time-Temperature Superposition), koji se zasniva na postojanju ekvivalentnosti između temperature i vremena. Prema ovom principu, na ponašanje materijala sniženje temperature ima isti efekat kao i skraćanje vremena, odnosno povećanje brzine deformacije, i obrnuto^{69,70}. Na taj način, TTS omogućava da se na osnovu kratkotrajnih laboratorijskih eksperimenata mogu odrediti vrednosti reoloških parametara za različite temperature i vremena, odnosno brzine deformacije. Metodu ekstrapolacije ili princip delovanja vremena i temperature prvo su usvojili Aleksandrov i Lazurkin 1939. godine⁷¹. Merenja reoloških parametara izvode se kroz nekoliko logaritamskih dekada frekvencije (vremena), što ne može da prekrije kompletan opseg viskoelastičnog ponašanja ispitivanog materijala. Zato se težilo iznalaženju metode ekstrapolacije kojom bi se vremenski interval mogao da proširi do zadovoljavajućeg obima.

Paralelno sa ovim radovima Leaderman 1943. godine izvršio je analizu primene principa ekvivalentnosti delovanja na mehaničke, dielektrične i relaksacione pojave⁷¹. U početnom pristupu ignorisan je faktor $T\rho/T_0\rho_0$, a prvu korekciju u tom smislu, uveli su Andrews i Tobolsky⁷². Prvi pokušaj da se napravi logičan redosled teorijskih postavki baziranih na Rouse-ovoj molekulskoj teoriji u cilju objašnjenja principa ekvivalentnosti delovanja temperature i vremena učinio je Ferry⁷⁰. Viskoelastično ponašanje posledica je uzajamnog, zajedničkog kretanja individualnih makromolekulskih lanaca. Ovo ponašanje zavisi od prosečne vrednosti koeficijenta trenja, i prema Rouse-ovoj teoriji, izraz za relaksacioni spektar ima sledeći oblik:

$$H = nkT \sum_{p=1}^N \tau_p \delta(\tau - \tau_p) = \frac{\rho RT}{M} \sum \tau_p \delta(\tau - \tau_p) \quad (2.17)$$

gde je: H - diskretni relaksacioni spektar, n - broj lanaca po jedinici zapremine polimernog sistema, k - Boltzman-ova konstanta, T - apsolutni iznos temperature, ρ - gustina polimera, R - univerzalna gasna konstanta, M - molarna masa, δ - impulsna odnosno Dirac delta funkcija i τ_p - vreme relaksacije koje je dato izrazom:

$$\tau_p = \frac{a^2 Z^2 \xi_0}{6\pi^2 p^2 kT} \quad (2.18)$$

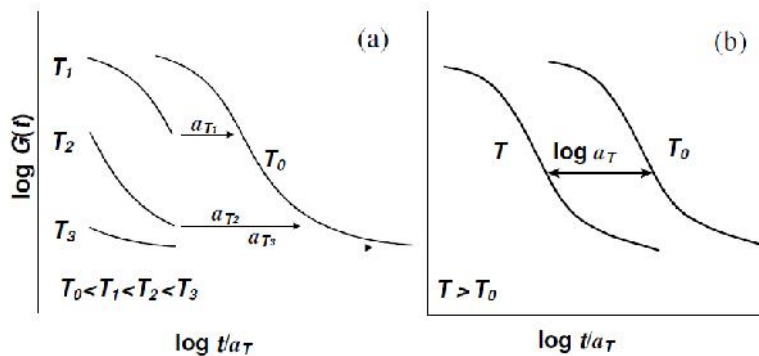
gde je: a - konstanta koja zavisi od lokalnih geometrijskih parametara polimernog lanca i obično je reda veličine nekoliko dužina pojedinačnih veza u lancu, Z - stepen polimerizacije, ξ_0 - koeficijent trenja monomera, π - konstanta i p - broj članova sume.

Temperatura svakako utiče na veličine H i τ_p na različite načine. Jednačina (2.16) sadrži faktor T , ali i faktor gustine koji neznatno opada sa porastom temperature usled toplotne ekspanzije. U jednačini (2.18) takođe postoji faktor T , ali i veličina a , koja neznatno može da se menja ako postoji jaka smetnja slobodnoj rotaciji polimernog lanca. Uticaj temperature u ovoj jednačini primarno se odražava kroz promenu faktora ξ_0 koji naglo opada sa porastom temperature. Ovo je i logično, jer sa porastom pokretljivosti polimernih segmenata iščezava trenje kao suprotan fenomen. Poslednje tri veličine su sadržane u faktoru a_T , koji opisuje odnos veličina τ_p na temperaturi T i standardno izabranom T_0 :

$$\frac{(\tau_p)_T}{(\tau_p)_{T_0}} = a_T = \frac{(a^2 \xi_0)_T T_0}{(a^2 \xi_0)_{T_0} T} \quad (2.19)$$

Kako je ova veličina ista za sve τ_p , efekat povećanja temperature od T_0 do T ogleda se u pomeranju krive vremenske funkcije relaksacionog spektra H u logaritamskom dijagramu na duž ordinatu za veličinu $\log \rho T / \rho_0 T_0$ i u levo za $\log a_T$. Pri tome oblik krive ostaje potpuno nepromenjen. Primenom ovih pomeraja na eksperimentalne krive, uvodi se pretpostavka da je svaki doprinos relaksacionom spektru proporcionalan veličini ρRT , a da je svako relaksaciono vreme proporcionalno $a^2 \xi_0 / T$, bez obzira na to jesu li ostala obeležja Rouse-ove teorije podložna izmenama zbog prisustva takvih faktora kao što su raspodela molarnih masa, hidrodinamičke interakcije itd.

Drugim rečima, eksperimentalno određena kriva na temperaturi T može da se "redukuje" na poziciju koju bi zauzimala na temperaturi T_0 , ucrtavanjem vrednosti $H = H_0 T_0 \rho_0 / T \rho$ u funkciji τ / a_T , ukoliko su poznati koeficijenti toplotnog širenja α i faktor pomeraja a_T . Na osnovu serije izvršenih eksperimentalnih merenja na različitim temperaturama, a korišćenjem principa "redukcije" na izabranu temperaturu T_0 pomoću odgovarajućih vrednosti a_T , superponiranjem se dobija zbirna kriva koja predstavlja jedinstven relaksacioni spektar H na temperaturi T_0 .



Slika 2.11. Zbirne (master) krive a) formirane pomeranjem izotermalnih segmenata i b) na različitim izabranim temperaturama T_0

Ukoliko se sve eksperimentom dobijene vrednosti ne slože u jednu zbirnu krivu, može se zaključiti da jedan koeficijent trenja ξ_0 ne može da opiše sve načine kretanja i da u odnosu na prethodno opisane, postoje dodatni efekti delovanja temperature.

Veličine H_p i τ / a_T nisu redukovane promenljive u uobičajenom značenju bezdimenzionalnosti, kao u slučaju veličina koje se koriste u tretiranju odgovarajućih stanja kod gasova. U cilju dobijanja bezdimenzione promenljive, H_p i τ / a_T mogu da se

normalizuju deljenjem sa $\rho RT/M$ i određenim karakterističnim vremenom respektivno, ali je uobičajeno da se ostave u prvobitnoj, dimenzionoj formi.

Na osnovu postojećih relacija između relaksacionog spektra H i ostalih viskoelastičnih funkcija, sledi da se odgovarajući retardacioni spektar L modul smicanja G mogu redukovati na T_0 ucrtavanjem sledećih zavisnosti:

$$L_p = \frac{LT\rho}{T_0\rho_0} \quad \text{prema} \quad \frac{t}{a_T} \quad (2.20)$$

$$G_p = \frac{G(t)T_0\rho_0}{T\rho} \quad \text{prema} \quad \frac{t}{a_T} \quad (2.21)$$

$$G'_p = \frac{G'T_0\rho_0}{T\rho} \quad \text{prema} \quad \omega a_T \quad (2.22)$$

$$G''_p = \frac{G''T_0\rho_0}{T\rho} \quad \text{prema} \quad \omega a_T \quad (2.23)$$

Izbor referentne temperature T_0 baziran je na praktičnom iskustvu. Zamena temperature T_0 dovodi do pomeranja celokupne zbirne krive duž vremenske ose za udeo određen odnosom vrednosti a_T za novu temperaturu.

Williams, Landell i Ferry su 1953. godine izvršili modelovanje efekta temperature na mehanička svojstva amorfni homopolimera ili naizmeničnih kopolimera, polazeći od pretpostavke da udeo slobodne zapremine linearno raste sa porastom temperature i predložili izraz (2.24)⁷³:

$$f = f_0 + \alpha_f(T - T_0) \quad (2.24)$$

gde je α_f - koeficijent toplotnog širenja udela slobodne zapremine (Slika 2.10). Zamenom jednačine (2.15) u jednačinu (2.14) nastaje izraz (2.25):

$$\log a_T = - \frac{(B/2.303 \cdot f_0) \cdot (T - T_0)}{f_0 / \alpha_f + T - T_0} \quad (2.25)$$

Jednačina (2.16) se koristi u sledećem obliku:

$$\log a_T = - \frac{C_1^o(T - T_0)}{C_2^o + T - T_0} \quad (2.26)$$

gde je:

$$C_1^o = \frac{B}{2.303 \cdot f_0} \quad (2.27)$$

$$C_2^o = \frac{f_o}{\alpha_f} \quad (2.28)$$

Jednačina (2.26) predstavlja WLF jednačinu. Superskript u jednačini označava parametar jednačine na referentnoj temperaturi, T_o . Ako se za referentnu temperaturu proglasi neka temperatura, T_r , konstante jednačine se izračunavaju koristeći sledeće relacije:

$$C_2^r = C_2^o + T_r - T_o \quad (2.29)$$

i

$$C_1^r \cdot C_2^r = C_1^o \cdot C_2^o \quad (2.30)$$

Proizvod $C_1 \cdot C_2$ je nezavisan u odnosu na referentnu temperaturu, pa se može koristiti bez upotrebe superskripta. Za temperaturu ostakljivanja kao referentnu temperaturu, WLF jednačina dobija sledeći oblik:

$$\log a_T = -\frac{C_{1,g}(T - T_g)}{C_{2,g} + T - T_g} \quad (2.31)$$

Gde je:

$$C_{1,g} = \frac{B}{2.303 \cdot f_g} \quad (2.32)$$

i

$$C_{2,g} = \frac{f_g}{\alpha_f} \quad (2.33)$$

gde je f_g - udeo slobodne zapremine na temperaturi ostakljivanja.

Konstante C_1 i C_2 određene su eksperimentalno pomeranjem izotermnih segmenata funkcije odziva superpozicijom duž logaritamske apscise u cilju postizanja jedinstvene zbirne (master) krive.

Williams i saradnici predložili su univerzalnu formu WLF jednačine:

$$\log a_T = -\frac{8,86 \cdot (T - T_g)}{101,6 + T - T_g} \quad (2.34)$$

Vrednosti konstanti WLF jednačine, kao i ostale materijalne konstante različitih sistema pretpolimer-umrežavajući agens, a koji se koriste za izradu kompozitnog raketnog goriva, prikazane su u Tabeli 2.13. Iako se primenjuje za opisivanje ponašanja većine

polimernih materijala, nezavisno od hemijske strukture, ova forma WLF jednačine (2.34) pokazala se kao ne sasvim "univerzalna"⁷⁴. Predstavlja grubu aproksimaciju, dok je za preciznije proračune potrebno odrediti vrednosti temperaturno zavisnih faktora pomeraja, a_T kao i konstanti C_1 i C_2 za svaki razmatrani materijal posebno.

Tabela 2.13. Vrednosti konstanti WLF jednačine i fizičkih svojstava različitih sistema pretpolimer-umrežavajući agens³⁰

| KRG/GVK | T_g [°C] | C_1 | C_2 [°C] | f_g | α_r [C ⁻¹ x10 ⁻⁴] | $\log \omega_r$ [s ⁻¹] | T_c [°C] | $\text{tg}(\delta)$ | ϵ_b ($\epsilon=0,8$ s ⁻¹) | C_∞ | σ_p [MJm ⁻³] |
|-------------------------------|------------|-------|------------|-------|---|------------------------------------|------------|---------------------|---|------------|---------------------------------|
| HTPB/IPDI gorivo vezivo | -80 | 10,6 | 186 | 0,018 | 2,20 | — | — | — | — | — | — |
| | -83 | 6,02 | 160 | 0,025 | 4,50 | 5,46 | -36 | 0,43 | 432 | 5,5 | 288 |
| HTPB/IPDI/ DOA | -89 | 6,54 | 172 | 0,023 | 3,62 | — | — | — | — | — | — |
| | -90 | 5,00 | 163 | 0,027 | 5,32 | 6,86 | -58 | 0,28 | 376 | — | — |
| HTPB/DDI | -80 | 7,48 | 176 | 0,024 | 3,29 | — | — | — | — | — | — |
| | -81 | 4,98 | 154 | 0,028 | 5,67 | 5,95 | -46 | 0,89 | 510 | 5,5 | 288 |
| CTPB | -65 | 24,0 | 332 | 0,013 | 0,54 | — | — | — | — | — | — |
| | -72 | 13,1 | 223 | 0,019 | 1,49 | 3,65 | -3 | 1,10 | 309 | 6,6 | 241 |
| CTPB/DOA | -77 | 11,6 | 220 | 0,021 | 1,69 | — | — | — | — | — | — |
| | -82 | 8,12 | 170 | 0,021 | 3,14 | 4,71 | -21 | 0,76 | 248 | — | — |

2.7. Prividna energija aktivacije viskoelastične relaksacije

U teoriji temperaturne zavisnosti viskoziteta koju opisuje Arenijusova jednačina, linearnom zavisnošću $\ln \eta_o$ od izraza $\frac{\Delta H_\eta}{RT}$, parametar ΔH_η se interpretira kao energija aktivacije elementarnog čina tečenja. Primenom WLF jednačine, prividna energija aktivacije viskoelastične relaksacije, formalno, može se izračunati kao⁶⁸:

$$\Delta E_a = R d(\ln a_T) / d(1/T) = 2.303 R C_1^o C_2^o T^2 / (C_2^o + T - T_o)^2 \quad (2.35)$$

Ova veličina, za koju se očekuje da bude temperaturno nezavisna prema teoriji brzine reakcije, značajno raste sa smanjenjem temperature i na T_g dostiže vrednost:

$$\Delta E_a = 2.303 R C_{1,g} T_g^2 / C_{2,g} = B R T_g^2 \alpha_f / f_g^2 \quad (2.36)$$

Uopšte, nezavisna je od hemijske strukture, izuzev u delu koji se odnosi na T_g kao i na neznatne varijacije vrednosti α_f i f_g .

Temperaturna zavisnost procesa relaksacije nezavisna je, u suštini, od hemijske strukture, što se ogleda primenom WLF jednačine ne samo na različite tipove polimera, već i na organske tečnosti male molarne mase.

S jedne strane, pri višim temperaturama WLF jednačina redukuje se u Arrhenius-ov oblik, tako da je energija aktivacije:

$$\Delta E_a = 2.303 R C_1^o C_2^o \quad (2.37)$$

Jednačini (2.36) odgovara računaska vrednost energije aktivacije od 17,15 kJmol⁻¹, bez obzira na molekulski sastav. Ova vrednost je potpuno netačna, jer kod tečnosti, daleko iznad T_g , gde su odnosi slobodnih zapremina daleko veći, vrednosti prividnih energija aktivacije značajno variraju i zavise od hemijske strukture⁶⁸.

Stoga, Arenijusov tip temperaturne zavisnosti stoji, ali iznesena pretpostavka da je vrednost ΔE_a ista za sve sisteme, bez obzira na molekulsku strukturu, je očigledno nekorektna.

Opravdano je očekivati da WLF jednačina bude neprimenjiva na višim temperaturama i da temperaturne zavisnosti procesa relaksacije zavise od specifičnih svojstava polimera.

2. TEORIJSKI DEO

Razvoj WLF jednačine, u cilju usvajanja karakteristike hemijske strukture kao parametra koji odlikava temperaturnu zavisnost Arenijusovog tipa tekao je u različitim pravcima. Svi oni, u osnovi, ekvivalentni su sledećoj formi:

$$\ln \eta_o = const + E^*/RT + B''/(T - T_\infty) \quad (2.38)$$

gde je B'' - parametar kontrolisan koeficijentom ekspanzije slobodne zapremine (izveden prema Cohen-Turnbull teoriji), E^* - energija aktivacije koja mora biti prevaziđena pored zahteva za minimalnom veličinom otvora za kooperativne pokrete segmenata makromolekula. Detaljniji prikaz temperaturne zavisnosti viskoziteta, tj. viskoelastične relaksacije može se posmatrati u širokom temperaturnom opsegu.

Kako je temperaturna zavisnost delimično pripisana izrazu E^* , čak i na nižim temperaturama, umanjuje se značaj slobodne zapremine pa su više vrednosti udela slobodne zapremine izvedene. Uzimajući T_g kao referentnu temperaturu, dobija se izraz

$$C_{1,g} = (B + B_E) / 2.303 f_g \quad (2.39)$$

gde je $B_E = (C_{2,g} / T_g) (E^* f / RT)$.

Doprinos parametra B_E raste sa porastom temperature, u temperaturnom opsegu od 100 K iznad T_g , sa tipičnim vrednostima parametara, uzimajući za E^* vrednost 41,8 kJmol⁻¹, koje ne odstupaju iznad 10%. Vrednosti α_f i f_g , izračunate iz eksperimentalno određenih vrednosti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ su povećane za isti iznos. Na višim temperaturama, parametar E^* u jednačini (2.38) postaje dominantan.

Sekundarne relaksacije su blisko povezane sa ograničenom molekulskom pokretljivošću, tj. sa rotacionim i vibracionim kretanjem relativno kratkih segmenata makromolekulskih lanaca. Jedinice čiji se pokreti registruju identifikuju se kao sekvence osnovnog makromolekulskog lanca koje sačinjavaju 4-6 grupa ili kao bočne lance i njihove delove. Pretpostavlja se da takva jedinica, čiji se pokreti registruju, može zauzeti nekoliko stabilnih konformacija, koje se međusobno mogu razlikovati prema visini potencijalnih barijera. Frekvencija ovih skokova u cilju savladavanja potencijalne barijere obrnuto je proporcionalna njihovoj visini, a srazmerno proporcionalna apsolutnom iznosu temperature. Ovaj tip relaksacije opisan je Arrhenius-ovim izrazom⁷⁵:

2. TEORIJSKI DEO

$$\ln(f) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.40)$$

gde je: f - frekvencija (Hz), A - predeksponencijalni faktor, E_a - energija aktivacije (kJmol^{-1}), R - gasna konstanta ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) i T - temperatura (K).

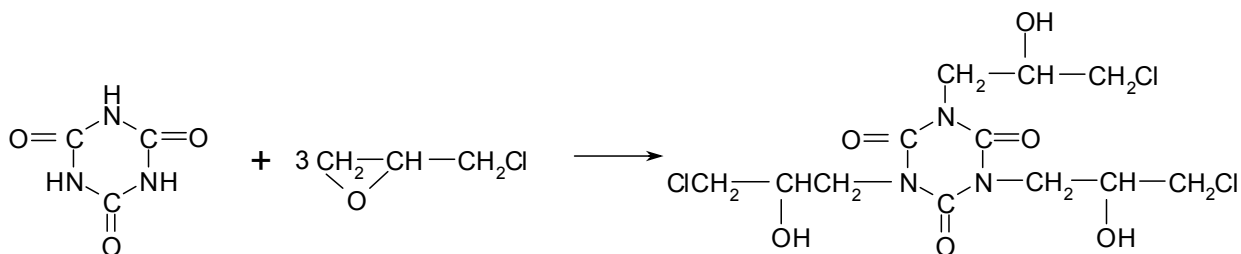
Ovaj izraz ne zadovoljava u slučaju viskoelastične relaksacije povezane sa oblašću ostakljivanja, a koju opisuje WLF jednačina. Zavisnosti $\ln(f)$ od T^{-1} su linearne za sekundarne relaksacije. Relaksacija koja se odnosi na ostakljivanje, ne prati ovu zavisnost izuzev za merenja izvršena u uskom intervalu niskih frekvencija, u čijem slučaju se dobijaju prave linije sa strmim nagibom. Energija aktivacije, obično opisana pridevom "prividna", dobijena iz nagiba pomenutih zavisnosti, koje se još nazivaju i relaksacione mape, predstavlja meru sposobnosti kooperativnih pokreta segmenata polimerne mreže.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

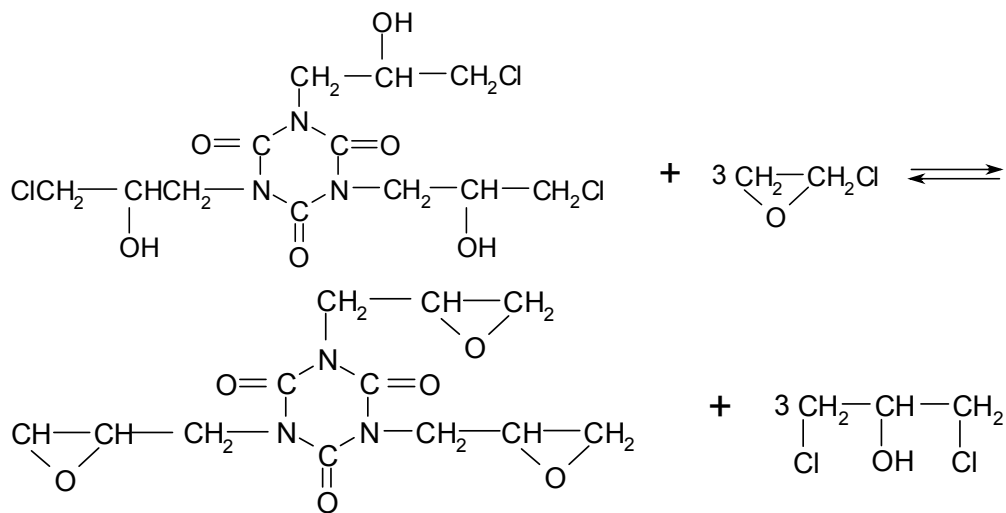
3.1. Sinteza tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata

Sinteza tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata izvršena je reakcijom kondenzacije cijanurinske kiseline sa epihlorhidrinom u prisustvu kvaternerne amonijumove soli kao katalizatora⁷⁶. U trogrli reakcioni balon zapremine 1000 ml odmereno je 25,8 g (0,25 mol) cijanurinske kiseline, 277,6 g (2,25 mol) epihlorhidrina i 7 g (0,17 mol) 60% vodenog rastvora benzil trietil amonijum-hlorida (2,8 g H₂O). Na vodenom kupatilu vrši se zagrevanje reakcione smeše u trajanju od dva sata uz održavanje temperature u intervalu 113-122 °C. Tokom perioda zagrevanja, cijanurinska kiselina se kompletno rastvorila u epihlorhidrinu. Rastvor se zatim ohladi na temperaturu od 30 °C, a zatim se polako, u trajanju od 20 minuta, u ohlađeni rastvor dodaje disperzija natrijum-hidroksida i ksilena (24 g NaOH i 36 g ksilena), vodeći pri tom računa da se temperatura u reakcionoj smeši kreće u rasponu od 30-50 °C. Nakon što se doda celokupna količina bazne disperzije, temperatura se lagano podiže do 122 °C, kako bi se uklonila voda. Posle vakuum destilacije, vrši se ekstrakcija. Mala količina taloga, koja se formira, filtrira se na Bihnerovom levku i suši. Posle ekstrakcije, viskozni rastvor (filtrat) se koncentriše u vakuumu i hladi preko noći, da bi se formirao talog tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata. Talog se filtrira Bihnerovim levkom, ispira etrom i suši. Izmerena masa proizvoda je 63,2 g (64,2%).

Prvi korak sinteze tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata se sastoji u reakciji cijanurinske kiseline, u prisustvu katalizatora, sa viškom epihlorhidrina. Nastaje hlorohidrin izocijanurinske kiseline prema sledećoj reakcionoj šemi⁷⁴:



Zatim se odvija transepoksidacija prema sledećoj reakcionoj jednačini:



Shema 3.1. Reakcija nastajanja tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata

Transepoksidacija je hemijski ravnotežna reakcija. Kako ravnotežna koncentracija tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata zavisi od koncentracije neproreagovalog epihlorhidrina u reakcionoj smeši, njegovim dodatkom u višku moguće je favorizovati direktnu reakciju. Veoma je važno, zbog suzbijanja sporednih reakcija zaustaviti sintezu posle prvog koraka čim izreaguje celokupna količina epihlorhidrina.

3.2. Sinteza N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoina

Sinteza N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoina izvršena je modifikovanjem postupka prikazanog u literaturi⁷⁷. U trogri balon zapremine 3 l snabdeven mešalicom, odmeri se 128 g (0,53 mol) 5,5'-dimetilhidantoina, 2775 g (9 mol) epihlorhidrina i 1 g (0,0016 mol) trietilamina. Sve se zagreva na uljanom kupatilu do ključanja ($T=117$ °C). Posle tri sata produkt sadrži 4,76 ekvivalenta epoksida/1 kg. Smeša se hladi na 60 °C, a zatim se dodaje 240 g 97% rastvora NaOH u toku 35 minuta. Posle dodavanja hidroksida smeša se meša narednih 30 minuta. Produkt se zatim koncentriše u vakuum uparivaču na 20 mm Hg kako bi se uklonio višak epihlorhidrina. Kao produkt dobija se gusta žuta smolasta masa, potpuno rastvorna u vodi. Prekristalizacijom iz vode dobija se produkt koji se topi na 70 °C. Fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih vezujućih agenasa prikazane su u Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih vezujućih agenasa

| Vezujući agens | Temperatura topljenja [°C] | | Prinos [%] | |
|----------------|----------------------------|--------------------|------------|-------------------|
| | Izmereno | Literatura | Ostvaren | Literatura |
| TEIC | 117 | >100 ^a | 64,8 | 85,8 ^a |
| DGH | 68-70 | 70-72 ^b | 70 | 80 ^b |

^a - Ref. 76^b - Ref. 77

Ispitivanje infracrvenom spektroskopijom (IR) sintetisanih vezujućih agenasa izvršeno je korišćenjem BOMEM 100 MB spektrometra, metodom filma na pločici od kalijum-bromida (KBr). Dobijeni podaci prikazani su u Tabeli 3.2.

Tabela 3.2. FTIR spektroskopski podaci sintetisanih vezujućih agenasa

| Vezujući agens | ν_{\max} [cm ⁻¹] ^a |
|----------------|---|
| TEIC | 3506, 3007, 2959, 2927, 1686, 1462, 1317, 1097, 768, 557 |
| DGH | 3437, 2980, 2937, 2878, 1765, 1698, 1461, 1388, 1257, 1101, 771, 633, 595 |

^a - ν - vibraciona frekvencija

Karakteristične apsorpcione trake tri(2,3-epoksiopropil)izocijanurata su:

| | |
|------------------------------|---|
| 3506 - 3367 cm ⁻¹ | OH vibracije istezanja alkohola |
| 3261 - 3007 cm ⁻¹ | NH vibracije istezanja amida |
| 2975 - 2885 cm ⁻¹ | C–H vibracije istezanja alkana |
| 1693 - 1673 cm ⁻¹ | C=O vibracije istezanja N- supstituisanih amida |
| 1472 - 1462 cm ⁻¹ | C–H vibracije veze alkana |
| 1377 - 1317 cm ⁻¹ | O=C–N vibracije veze amida |
| 1097 - 1057 cm ⁻¹ | C–O vibracije istezanja alkohola |
| 771 - 766 cm ⁻¹ | N–H vibracije veze izvan ravni |
| 557 - 556 cm ⁻¹ | O–H vibracije veze izvan ravni |

Karakteristične apsorpcione trake N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoina su:

| | |
|------------------------------|---------------------------------|
| 3458 - 3394 cm ⁻¹ | OH vibracije istezanja alkohola |
| 3275 - 3240 cm ⁻¹ | NH vibracije istezanja amida |
| 2983 - 2755 cm ⁻¹ | C–H vibracije istezanja alkana |

| | |
|------------------------------|--------------------------------|
| 1771 - 1698 cm ⁻¹ | C=O vibracije istezanja amida |
| 1471 - 1417 cm ⁻¹ | C–H vibracije veze alkana |
| 1388 - 1381 cm ⁻¹ | CH ₃ vibracije veze |
| 1292 - 1257 cm ⁻¹ | O=C–N vibracije veze amida |
| 1101 - 1053 cm ⁻¹ | C–O–C vibracije istezanja |
| 777 - 768 cm ⁻¹ | N–H vibracije veze izvan ravni |
| 650 - 590 cm ⁻¹ | O–H vibracije veze izvan ravni |

¹H NMR spektroskopski podaci sintetisanih vezujućih agenasa dobijeni su u rastvoru hloroforma (CDCl₃) na Varian NMR spektrometru 90 MHz, koristeći tetrametisilan kao interni standard. Dobijeni podaci prikazani su u Tabeli 3.3.

Tabela 3.3. ¹H NMR spektroskopski podaci sintetisanih vezujućih agenasa

| Vezujući agens | ¹ H NMR (CDCl ₃), δ/ppm |
|----------------|---|
| TEIC | 2,70 (2H, m, CH ₂ –O); 3,30 (1H, m, CH–O); 4,14 (2H, m, CH ₂ –N) |
| DGH | 1,42 (6H, s, 2CH ₃); 2,75 (2H, m, CH ₂ –O); 3,15 (1H, m, CH–O); 3,60 (2H, s, CH ₂ –N) |

Ultravioletni (UV) apsorpcioni spektri, u opsegu od 200 do 400 nm, mereni su na Shimadzu 160A spektrofotometru, u metanolu i etilacetatu koncentracije 10. Dobijeni podaci prikazani su u Tabeli 3.4.

Tabela 3.4. UV spektroskopski podaci sintetisanih vezujućih agenasa

| Vezujući agens | Metanol | | Etil acetat | |
|----------------|---------------------|----------------|-------------|------|
| | λ (nm) ^a | ε ^b | λ (nm) | ε |
| TEIC | 225 | 5250 | 261 | 780 |
| DGH | 228 | 19100 | 256 | 1460 |

^a - λ - talasna dužina

^b - ε - molarni apsorpcioni koeficijent.

3.3. Izbor kompozitnog raketnog goriva

3.3.1. Definisane oksidatora

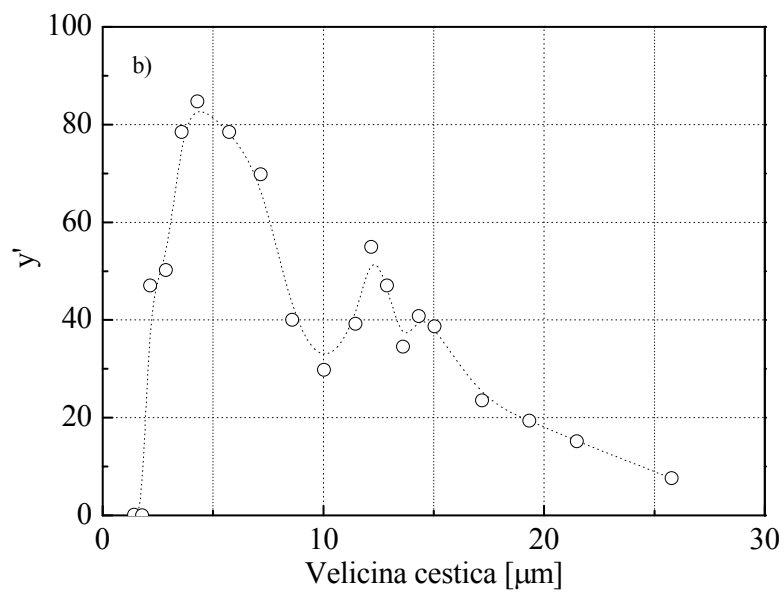
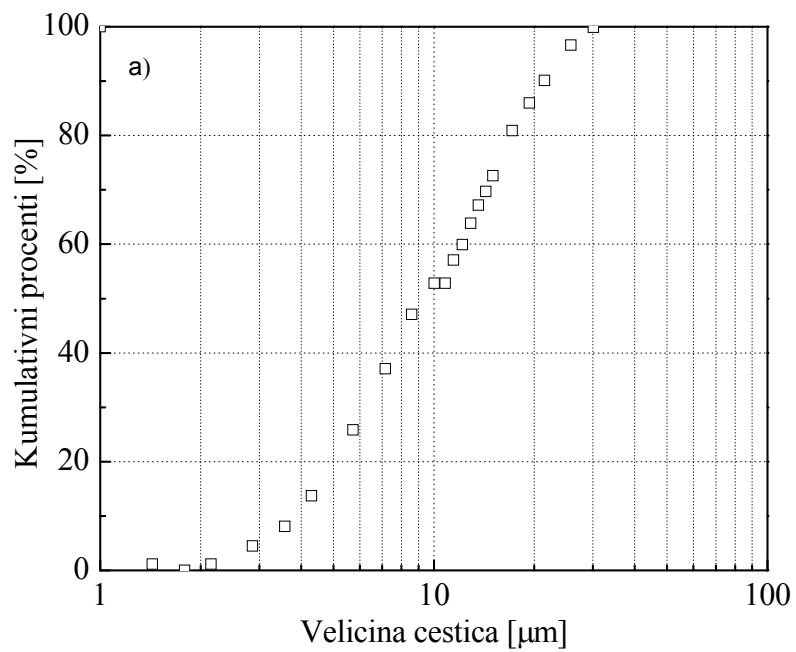
Najčešće korišćeni oksidator za izradu kompozitnih raketnih goriva jeste amonijum-perhlorat (NH_4ClO_4 , proizvod kompanije *KERR-M^cGee Chemical Corporation*), koji je korišćen i u istraživanjima koja su bila predmet ovog rada. Amonijum-perhlorat se dobija od proizvođača u saglasnosti sa vrlo strogim zahtevima za čistoću, površinsku i ukupnu vlagu i raspodelu veličina čestica (Tabela 3.5). Raspodela veličina čestica oksidatora ima značajan uticaj na mehaničke svojstva i na brzinu sagorevanja kompozitnog raketnog goriva. Reološka svojstva neumreženog goriva takođe zavise od pakovanja čestica oksidatora, odnosno od njihove raspodele. Definisane raspodele veličine čestica oksidatora i reprodukcija veličina i oblika predstavlja primarni zadatak operacije pripreme oksidatora.

Tabela 3.5. Fizičko-hemijske karakteristike amonijum-perhlorata

| | Karakteristika | Vrednosti, % |
|----|--|--------------|
| 1. | Amonijum-perhlorat, najmanje | 99 |
| 2. | Vlaga, najviše | 0,06 |
| 3. | Materije nerastvorne u vodi, najviše | 0,05 |
| 4. | Hlorati kao NH_4ClO_3 , najviše | 0,05 |
| 5. | Hloridi kao NH_4Cl , najviše | 0,05 |
| 6. | Sulfati kao $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, najviše | 0,015 |

Sirovi amonijum-perhlorat osušen je do tražene vlažnosti, a zatim samleven na mlinu Micro pull ACM-10.

Pod definisanim uslovima mlevenja (rotor sa 16 stubića, broj obrtaja rotora: 7250 min^{-1} , broj obrtaja separatora: 3250 min^{-1} , otvor sita na dozeru: 4,78 mm i pritisak stresanja: 6,5 bar), dobijen je amonijum-perhlorat sa raspodelom veličina čestica prikazanom na Slici 3.1.



Slika 3.1. Raspodela veličine čestica samlevenog amonijum-perhlorata:
a) kumulativna kriva i b) diferencijalna kriva

Srednji prečnik čestica (Tabela 3.6) određen je na mikromerografu, uređaju za određivanje raspodele veličine čestica praškastih materijala, firme *Sharples*, model XC. Metod je zasnovan na primeni Stokes-ovog zakona pada, koji opisuje odnos brzine čestica kroz inertnu atmosferu i njihove veličine i gustine. Čestice praškastog uzorka, srednjeg prečnika manjeg od 250 μm , pod pritiskom od 7 bar uvode se u inertnu kolonu, padaju na tas vage a kumulativna masa se beleži otklonom pera na pisaču, dajući zavisnost mase od vremena. Vreme potrebno za taloženje određenog procenta čestica praha približno je obrnuto proporcionalno kvadratu odgovarajuće veličine čestica, u mikronima, i specifičnoj gustini, ρ .

$$t \sim d^2 \rho$$

Podaci sa dijagrama se koriste za dobijanje krive ukupne raspodele veličine čestica koja pokazuje procenat mase čestica manji od date veličine u mikronima. Standardni šablon se koristi za prevođenje vremenske skale na dijagramu u oblik $d \sqrt{\rho}$.

Tabela 3.6. Srednji prečnik čestica i specifična površina sitne frakcije amonijum-perhlorata

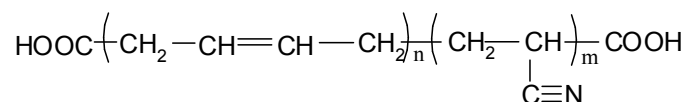
| | |
|--|------|
| Srednji prečnik čestica, [μm] | 9 |
| Specifična površina, [cm^2/cm^3] | 6692 |

Krupna i sitna frakcija oksidatora se do upotrebe nalazila u sušnici sa vodenim omotačem na temperaturi od 60-70 $^{\circ}\text{C}$.

3.3.2. Sirovine za izradu uzoraka GVK i KRG

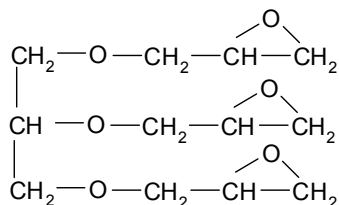
Za ispitivanje su odabrani uzorci KRG na bazi sledećih sirovina:

- oksidator:
 - bimodalna smeša amonijum-perhlorata (AP), srednjeg prečnika čestica 200 μm i 10 μm u odnosu 50:50,
- pretpolimer:
 - CTBN (proizvod kompanije *BF Goodrich*; komercijalne oznake 1300 \times 15; viskozitet na 25 $^{\circ}\text{C}$: 66,2 Pas; funkcionalnost: 1,9; srednja brojna vrednost molarne mase: 3800 gmol^{-1} ; temperatura ostakljivanja, T_g : -63,3 $^{\circ}\text{C}$), prikazan je na Shemi 3.2,

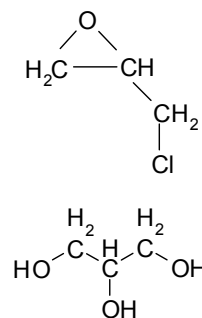


Shema 3.2. Hemijska struktura prepolimera korišćenog za izradu GVK i KRG

- umrežavajući agens:
 - triglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina, oznake EPON 812, (Shema 3.3) i
 - poliglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina, koji predstavlja smešu mono, di- i triglicidil-etra glicerola i epihlorhidrina, oznake LX 112, prikazan je na Shemi 3.3,



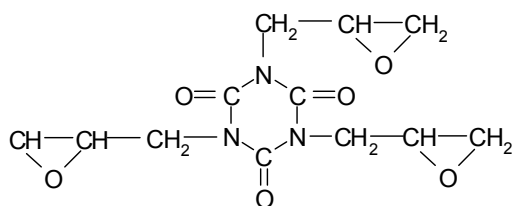
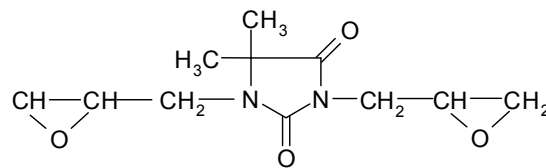
Triglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina
(EPON 812)



1,2,3-Propantriol, polimer sa 2-(hlormetil)
oksiranom
(poliglicidil-etar glicerola i epihlorhidrina,
LX 112)

Shema 3.3. Hemijska struktura umrežavajućih agenasa korišćenih za izradu GVK i KRG

- plastifikator:
 - dioktiladipat (DOA, proizvod kompanije *Fluka AG*),
- antioksidant:
 - 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-tercbutil) fenol (proizvod kompanije *Fluka AG*, komercijalne oznake AO 2246),
- katalizator reakcije umrežavanja:
 - feri-acetilacetonat ($\text{Fe}(\text{AA})_3$, proizvod kompanije *Merck-Schuchardt*),
- agens za kvašenje:
 - lecitin (proizvod kompanije *Soko Štark*),
- vezujući agensi:
 - tri(2,3-epoksipropil)izocijanurat, u radu označen kao TEIC (Shema 3.4) i
 - N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoin, u radu označen kao DGH (Shema 3.4).

Tri(2,3-epoksiipropil)izocijanurat
(TEIC)

N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoin (DGH)

Shema 3.4. Hemijska struktura vezujućih agenasa korišćenih za izradu GVK i KRG

Karakteristike prepolimera i umreživača korišćenih za izradu ispitivanih uzoraka prikazane su u Tabeli 3.7.

Tabela 3.7. Karakteristike prepolimera i umrežavajućih agenasa korišćenih za izradu uzoraka GVK i KRG

| Karakteristike | CTBN 1300×15 | EPON 812 | LX 112 |
|---|--------------|----------|--------|
| Sadržaj akrilonitrila, % | 10,0 | – | – |
| Kiselinski broj | 28 | – | – |
| Gustina, gcm ⁻³ | 0,931 | 1,23 | 1,23 |
| Viskozitet, Pas na 25 °C | 66,2 | – | – |
| Vlaga, % | 0,0552 | 0,13 | 0,13 |
| Funkcionalnost | 1,9 | – | – |
| Molarna masa, M_n | 3 800 | – | – |
| Temperatura ostakljivanja, T_g^* , °C | –63,3 | –48,89 | 13,35 |
| Isparljive materije, mas.% | 1,003 | – | – |
| Epoksidni ekvivalent, g | – | 150 | 145 |

*- temperatura ostakljivanja određena DSC metodom

3.3.3. Izrada uzoraka GVK i KRG

Prikaz ispitivanih uzoraka GVK i KRG dat je u Tabeli 3.8. Smeše bez vezujućih agenasa predstavljaju nulte tj. referentne uzorke. Odabrane smeše su radi preglednosti označene na sledeći način: skraćenice koje označavaju uzorke GVK sadrže oznaku V (Vezivo), dok uzorci KRG sadrže oznaku G (Gorivo), zatim korišćeni tip umrežavajućeg agenasa (EP-EPON 812 ili LX-LX 112) i brojeve u indeksu, koji predstavljaju odnos reagujućih grupa umrežavajućeg agenasa i prepolimera kao i maseni udeo korišćenog vezujućeg agenasa u okviru odabranog uzorka GVK i KRG. Tako, na primer, uzorak označen GLX_{1,2-0,1} predstavlja KRG (Gorivo) izrađeno korišćenjem umrežavajućeg agenasa LX 112 (LX),

odnos reagujućih grupa umrežavajućeg agensa i pretpolimera je 1,2 dok maseni udeo korišćenog vezujućeg agensa iznosi 0,1.

Korišćenjem odnosa $E/COOH > 1$ smanjuje se efektivna funkcionalnost umrežavajućeg agensa, a sa $E/COOH < 1$ smanjuje se efektivna funkcionalnost pretpolimera. U prvom slučaju u strukturi elastomera postoje nevezani krajevi umrežavajućeg agensa, dok u drugom deo $-COOH$ grupa ostaje slobodan u polimernoj mreži što utiče na povećanje molarne mase lanaca između poprečnih veza (M_c). Veća molarna masa između poprečnih veza omogućava veću sposobnost deformacije čime se povećava istezanje elastomera. S obzirom na visoke vrednosti izduženja dobijenih tokom ranijih ispitivanja, a koja odgovaraju molarnoj masi pretpolimera, odnos ekvivalenata reagujućih grupa umreživača i pretpolimera ($E/COOH$) u okviru gorivno-vezivne komponente iznosio je 1,5 (za uzorke $GLX_{1,5-00}$ i $GLX_{1,5-0,1}$), odnosno 1,2 za preostale ispitivane uzorke.

Tabela 3.8. Ispitivani uzorci GVK i KRG^a

| Komponenta/Oznaka | AP [mas.%] | EPON 812 [DSD] | LX 112 [DSD] | DOA [DSD] | Lecitin [mas.%] | TEIC [mas.%] | DGH [mas.%] |
|-----------------------------|---------------|----------------------|-----------------|--------------|--------------------|-----------------|----------------|
| GEP _{1,2-00} | 80 | 11,24 | – | 30 | 0,25 | 0 | – |
| GEP _{1,2-0,25} | 80 | 11,24 | – | 30 | 0,25 | 0,25 | – |
| GEP _{1,2-0,5} | 80 | 11,24 | – | 30 | 0,25 | 0,5 | – |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | 80 | 11,24 | – | 30 | 0,25 | – | 0,25 |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | 80 | 11,24 | – | 30 | 0,25 | – | 0,5 |
| VLX _{1,2-00} | – | – | 8,70 | – | – | 0 | – |
| VLX _{1,2-0,1} | – | – | 8,70 | – | – | 0,1 | – |
| VLX _{1,2-0,2} | – | – | 8,70 | – | – | 0,2 | – |
| VLX _{1,2-0,3} | – | – | 8,70 | – | – | 0,3 | – |
| VLX _{1,2-0,4} | – | – | 8,70 | – | – | 0,4 | – |
| VLX _{1,2-0,5} | – | – | 8,70 | – | – | 0,5 | – |
| GLX _{1,5-00} | 80 | – | 10,87 | 30 | 0,25 | 0 | – |
| GLX _{1,5-0,1} | 80 | – | 10,87 | 30 | 0,25 | 0,1 | – |
| GLX _{1,2-00} | 80 | – | 8,70 | 30 | 0,25 | 0 | – |
| GLX _{1,2-0,1} | 80 | – | 8,70 | 30 | 0,2 | 0,1 | – |
| GLX _{1,2-0,2} | 80 | – | 8,70 | 30 | 0,25 | 0,2 | – |
| GLX _{1,2-0,3} | 80 | – | 8,70 | 30 | 0,25 | 0,3 | – |
| GLX _{1,2-0,4} | 80 | – | 8,70 | 30 | 0,25 | 0,4 | – |
| GLX _{1,2-0,5} | 80 | – | 8,70 | 30 | 0,25 | 0,5 | – |

^a - uzorci GVK i KRG sadrže 100 DSD CTBN, komercijalne oznake 1300x15; 1,7 DSD AO 2246 i 0,44 DSD Fe(AA)₃

Da bi se postigla željena brzina reakcije zahteva se prisustvo katalizatora. Sadržaj katalizatora reakcije umrežavanja od 0,06 mas. % (0,440 DSD na 100 DSD pretpolimera) u ispitivanim uzorcima obezbeđuje kompletno umrežavanje pri uslovima 120 sati na temperaturi od 77±2 °C. U izrađenim uzorcima GVK i KRG sadržaj vezujućeg agensa je variran od 0,1 do 0,5 mas.%.

Goriva su homogenizovana u planetarnom mešaču proizvođača Perkin-Elmer, zapremine 1 galon (Slika 3.2), na temperaturi mešanja od (60±2) °C.



Slika 3.2. Izgled homogenizovane mase KRG

Pored karakteristika komponenti koje ulaze u KRG, na reološke karakteristike utiču i procesne karakteristike (intenzitet mešanja, opseg vakuumiranja, redosled dodavanja komponenata, temperatura). Homogenizacija KRG definisana je programom mešanja (Tabela 3.9).

Homogenizovanje komponenata koje sačinjavaju GVK vršeno je u vertikalnom DRAIS FH mešaču radne zapremine 1,5 l. Pretpolimer i vezujućii agens su homogenizovani 30 minuta, uz grejanje na $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Potom je dodat umrežavajućii agens. Mešanje je nastavljeno 5 minuta na atmosferskom pritisku, i još 10 minuta pod vakuumom (10-14 mbar). Tokom homogenizovanja uzoraka veziva zapaža se da se tri(2,3-epoksipropil)izocijanurat rastvara u pretpolimeru. Nakon dodatka katalizatora reakcije umrežavanja, $\text{Fe}(\text{AA})_3$, mešanje je nastavljeno 5 minuta na atmosferskom pritisku a zatim još 10 minuta pod vakuumom (10-14 mbar). Masa je zatim izlivena u teflonske kalupe dimenzija 200 x 130 x 4 mm.

Tabela 3.9. Program homogenizacije ispitivanih uzoraka goriva

| Faza rada | Sirovine | Vreme mešanja (min) | Brzina mešanja | Pritisak (mbar) |
|-----------|---|---------------------|----------------|-----------------|
| 1 | prepolimer, plastifikator, vezujući agens | 5 | 1 | atm |
| | | 30 | 1 | do 14 |
| 2 | ½ krupne frakcije oksidatora | 5 | 1 | atm |
| | | 10 | 1 | do 14 |
| 3 | ½ sitne frakcije oksidatora | 5 | 1 | atm |
| | | 15 | 1 | do 14 |
| 4 | ½ sitne frakcije oksidatora | 5 | 1 | atm |
| | | 15 | 1 | do 14 |
| 5 | ½ krupne frakcije oksidatora | 10 | 1 | atm |
| | | 75 | 1 | do 14 |
| 6 | umrežavajući agens | 5 | 1 | atm |
| | | 10 | 2 | do 14 |
| 7 | katalizator reakcije umrežavanja | 5 | 1 | atm |
| | | 10 | 1 | do 14 |

Umrežavanje uzoraka GVK i KRG je vršeno 120 sati u sušnici sa vodenim plaštom na temperaturi od 77 ± 2 °C. Izgled uzorka GVK nakon umrežavanja prikazan je na Slici 3.3.

**Slika 3.3.** Izgled umreženog uzorka GVK

3.4. Metode karakterizacije

3.4.1. Prividni viskozitet neumreženog KRG

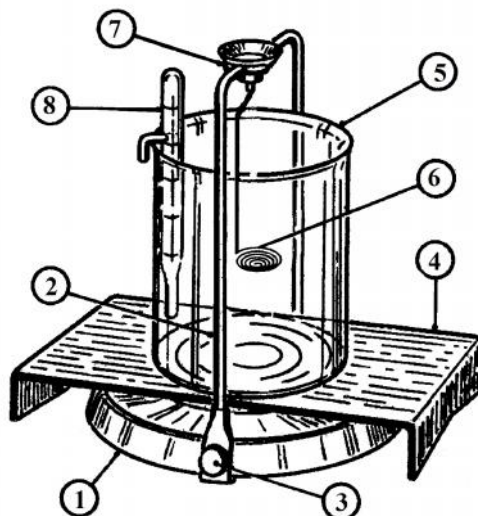
Vrednosti koje prate vremensku zavisnost prividnog viskoziteta neumreženog goriva nakon dodatka umrežavajućeg agensa izmerene su na temperaturi mešanja goriva ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Korišćen je Brookfield rotacioni viskozimetar (Slika 3.4), tip HBT, sa T-D tipom vretena, brzinom obrtanja vretena od 5 min^{-1} .



Slika 3.4. Rotacioni Brookfield viskozimetar sa Grifinovom čašom za merenje prividnog viskoziteta neumreženog KRG

3.4.2. Gustina KRG

Određivanje gustine ispitivanih uzoraka vršeno je na Mohr-ovoj vagi sa priborom za merenje (Slika 3.5), na temperaturi od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toluenu po metodi MIL 286C⁷⁸. Postupak određivanja gustine se sastoji iz dva dela. Prvo se određuje gustina referentne tečnosti (pomoću staklenog etalona definisane zapremine), a nakon toga vrši se određivanje gustine čvrstog uzorka. Ispitivanje je zasnovano na Arhimedovom principu, prema kojem je zapremina uronjenog tela jednaka zapremini fluida koji je time istisnut.



Slika 3.5. Pribor za određivanje gustine na Mohr-ovoj vagi

gde je: 1 - tas vage, 2 - okvir, 3 - držač okvira, 4 - postolje, 5 - čaša zapremine 150 ml, 6 - nosač uzorka, 7 - konzola nosača uzorka i 8 - termometar.

Gustina uzorka čvrstog kompozitnog raketnog goriva određuje se na koristeći tečnost poznate gustine. Uzorak KRG se prvo izmeri (pozicija 7 na Slici 3.5) a zatim potopi u poznatu tečnost (pozicija 6 na Slici 3.5) i ponovo izmeri. Na osnovu ova dva merenja gustina, ρ se računa izrazu (3.1):

$$\rho = \frac{A}{A-B} \cdot \rho_0 \quad (3.1)$$

gde je: ρ - gustina uzorka KRG, A - masa uzorka KRG pre potapanja u tečnost, B - masa uzorka KRG u tečnosti i ρ_0 - gustina poznate tečnosti na temperaturi merenja. Za svaki uzorak izvršene su četiri probe. Srednja vrednost označava vrednost gustine za određeni uzorak.

3.4.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Struktura uzorka veziva je ispitivana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Uzorci veziva su prvo lomljeni u tečnom azotu, a zatim neparavani legurom zlata. Lom uzorka je sniman na Jeol JSM 5800 mikroskopu pri naponu od 10 kV, pritisku od 10^{-5} Pa i pri uvećanju 500 puta.

3.4.4. *Gustina umreženosti GVK*

Uzorci veziva sa prosečnom masom od 1,5 g ($\pm 5\%$) su ostavljani da bubre u toluenu na temperaturi od 25 °C radi ispitivanja procesa bubrenja, odnosno gustine umreženosti. Test bubrenja vršen je na uzorcima dimenzija 20 x 20 x 3 mm. Na početku svakog eksperimenta komad veziva je izmeren i potapan u toluen.

Zapremina korišćenog rastvarača je znatno veća u odnosu na masu veziva koji se koristi u ogledima. U unapred određenim vremenskim intervalima (nakon 24, 28 i 72 časa) nabubrela uzorka je vađena iz rastvora i merena mu je masa. Postupak merenja je ponavlján do dostizanja konstantne mase nabubrelog uzorka veziva. Rezultati preliminarnog ispitivanja, kada je uzorak veziva ostavljen da stoji 3 dana u rastvaraču, su pokazali da se stanje ravnoteže postiže nakon 2 dana. S obzirom da je nabubrela uzorka veoma osetljiv na dodir i sklon pucanju pri ovim merenjima masa višak toluena je uklanján sa površine ispitivanog uzorka pažljivim brisanjem papirnom maramicom.

Stepen bubrenja se definiše kao odnos razlike masa nabubrelog uzorka u trenutku vremena t , m_t i mase suvog uzorka, m_o i mase suvog uzorka na početku eksperimenta i računa se po formuli:

$$SB = (m_t - m_o) / m_o \cdot 100 \quad (3.2)$$

Kada stepen bubrenja dostigne maksimalnu vrednost i prestane da se menja postignut je *ravnotežni stepen bubrenja*, SB_r .

Dimenzije ispitivanog uzorka merene su pre i nakon potapanja u toluen, zatim su izračunate zapremine istog. Gustina toluena je $0,86 \text{ gcm}^{-3}$.

Zapreminski udeo umreženog uzorka veziva u nabubrelom uzorku (V_r) određen je odnosom zapremina uzoraka izmerenih pre i posle potapanja u rastvarač.

$$V_r = \frac{m_o \cdot \rho_s}{m_o \cdot (\rho_s - \rho_p) + m_t \cdot \rho_p} \quad (3.3)$$

gde je: m_o - masa suvog uzorka pre potapanja u toluen, ρ_s - gustina rastvarača (toluena), ρ_p - gustina uzorka veziva ($0,925 - 0,962 \text{ gcm}^{-3}$), m_t - masa uzorka nakon određenog vremena provedenog u rastvaraču.

Vrednosti gustine umreženosti (N), izračunate su na osnovu sledećeg izraza:

$$\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r^2 = -NV_1(v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{v_r}{2}) \quad (3.4)$$

gde je: χ - parametar interakcije polimer-rastvarač (za ispitivani sistem iznosi 0,35) i V_1 - molarna zapremina rastvarača (za toluen iznosi $106 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$).

3.4.5. Sol-gel analiza KRG i GVK

Sadržaj sol faze uzorka, S_{poly} , predstavlja maseni udeo veziva ekstrahovan rastvaračem, metilen-hloridom u skladu sa standardom STANAG 4581⁷⁹. Odmeri se 2-3 g uzorka za ispitivanje, sa tačnošću 0,0001 g, u prethodno izmerenu hilznu za ekstrakciju koja se postavlja u aparaturu po Soksletu (Slika 3.6) i izvrši ekstrakcija metilen-hloridom grejanjem na vodenom kupatilu u vremenu od 16 sati (Slika 3.7). Metilen-hloridni ekstrakt skuplja se u prethodno izmerenu tikvicu sa brušenim čepom. Tikvica sa ekstraktom se zatim postavlja na rotacioni vakuum isparivač na kome se vrši odstranjivanje rastvarača. Ostatak u tikvici posle uparavanja rastvarača suši se u sušnici na $50 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od jednog sata, a zatim meri.

Sadržaj sol faze, u procentima, izračunava se po jednačini:

$$S_{\text{prop}} = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \cdot 100 \quad (3.5)$$

gde je:

S_{prop} - maseni udeo sol frakcije u uzorku goriva [%],

m_1 - masa tikvice sa sol fazom nakon sušenja [g],

m_2 - masa prazne tikvice [g] i

m - masa početnog uzorka [g].



Slika 3.6. Ekstraktori po Soksletu



Slika 3.7. Rotacioni vakuum uparivač

3.4.6. Mehaničke karakteristike KRG i GVK

Ispitivanja mehaničkih karakteristika određivanjem zavisnosti napon-deformacija izvedena su na kidalici "INSTRON" model 1122 (Slika 3.8), ogledom istežanja. Za ispitivanje uzoraka KRG korišćene su JANNAF "C" epruvete dimenzija: dužina 120,6 mm, širina 25,0 mm i debljina 8,0 mm, efektivne merne dužine $l_0 = 68,6$ mm. Za ispitivanje uzoraka GVK korišćene su epruvete dimenzija 115 x 25 x 3 mm, početne merne dužine, $l_0 = 46,5$ mm. Brzina deformacije je iznosila 50 mm/min^{80,81}. Ispitivanja su izvršena na sobnoj temperaturi, $T = 20$ °C. Merene su sledeće veličine:

σ_m - zatezna čvrstoća;

ε_m - izduženje pri maksimalnoj sili;

ε_p - izduženje pri prekidnoj sili i

E - Young-ov modul elastičnosti.

Na svim temperaturama i za svaki uzorak ispitano je po pet epruveta, na osnovu čega su izračunate srednje vrednosti merenih veličina i standardna devijacija.



Slika 3.8. Kidalica INSTRON 1122

3.4.7. Udarne žilavost KRG

Ispitivanje udarne žilavosti je izvršeno na Sharpy-jevom klatnu. Epruvete su temperirane na -50 °C, -20 °C i 20 °C u komori za temperiranje koja se nalazi u neposrednoj blizini klatna.

Za ispitivanje udarne žilavosti korišćene su epruvete izrađene prema standardu SORS 1477⁸². Epruvete, oblika paralelopipeda kvadratnog preseka, dimenzija 90 x 10 mm sa U zarezom dubine 2 mm, izrađene su na glodalici. Provera geometrije zareza vršena je pomičnim merilom. Na svim temperaturama i za svaki uzorak ispitano je po pet epruveta.

3.4.8. Dinamičko-mehanička termalna analiza (DMTA)

Ispitivanja temperaturnih zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka GVK i KRG kao i frekvencionih zavisnosti uzoraka GVK vršena su na mehaničkom spektrometru, model "RMS-605", čiji je proizvođač kompanija Rheometric Scientific Inc, Piscataway, NJ, USA (Slika 3.9). Merenja su vršena na uzorcima oblika pravouglog štapa, približnih dimenzija 63 x 12 x 3 mm.



Slika 3.9. Mehanički spektrometar model "RMS-605"

Izbor "geometrije ispitivanja", odnosno vrste nametnute deformacije, je izvršen imajući na umu činjenicu da smicajna deformacija, pri kojoj paralelne ravni uzorka klize jedna u odnosu na drugu, pored sabijanja, predstavlja jedinu čistu vrstu deformacije. Za ispitivanje smicanja pri uvijanju u staklastoj, prelaznoj i u oblasti gumolikog platoa je odabrana geometrija pravouglog štapa. Pored navedenog, izbor je olakšala i činjenica da je tip korišćenog reometra tako konstruisan da računarska jedinica daje komandu za pokretanje

elektromotora, a samim tim i gornjih hvataljki mernog alata izabranom frekvencijom i amplitudom. Donje hvataljke alata kruto su povezane sa mernom jedinicom uređaja koji registruje otporni moment sile i aksijalnu silu. Elektromotor preko gornjih hvataljki prenosi na uzorak periodičnu smicajnu deformaciju bez obzira na stanje u kome se ovaj drugi nalazi. Deformacija izaziva odgovarajući napon u polimernom materijalu koji je podvrgnut ispitivanju i u zavisnosti od brzine primenjene deformacije i temperature na kojoj se vrši ispitivanje, pokretanjem strukturnih segmenata ili čitavih delova makromolekula on će pokušati da ga anulira. Rezultujući napon, koji je takođe periodičan, ima istu frekvenciju kao i deformacija, ali fazno pomeren za ugao δ , što sve tokom eksperimenta registruje merna jedinica uređaja. Amplituda izmerenog momenta je mera ukupnog napona neophodnog za deformaciju materijala tako da su svi navedeni podaci dovoljni za izračunavanje odgovarajućih reoloških veličina.

Ispitivanje frekvencionih zavisnosti osnovnih reoloških parametara uzoraka KRG, u cilju sagledavanja reološkog ponašanja i van opsega primenjenih brzina deformacije izvršeno je na modularnom kompaktnom reometru "MCR-302" kompanije Anton Paar (Slika 3.10). Takođe, na ovom reometru su izvršena i ispitivanja zavisnosti osnovnih reoloških parametara uzoraka GVK i KRG od amplitude deformacije, u cilju određivanja oblasti linearne viskoelastičnosti.



Slika 3.10. Modularni kompaktni reometar MCR-302 opremljen sa komorom za regulisanje temperature

Merenja su vršena na uzorcima oblika pravouglog štapa, približnih dimenzija 54 x 10 x 3 mm.

Ispitivanje zavisnosti dinamičkih reoloških veličina od amplitude deformacije vršeno je na temperaturi 20 °C, pri konstantnoj frekvenciji 1 Hz. Tokom merenja veličina deformacije varirana je u intervalu od 0,001 do 10%, tj. od 0,00001 do 0,1.

Ostala dinamičko-mehanička merenja (ispitivanja temperaturnih i frekvencionih zavisnosti) vršena su u sledećim uslovima:

- programirana brzina zagrevanja uzorka, 5 °Cmin⁻¹,
- frekvencija, 1 Hz,
- vreme zadržavanja uzorka na odabranoj temperaturi (thermal soak time), 0,5 min,
- amplituda deformacije, 0,1 %,
- temperaturni opseg, od -90 °C do 40 °C, uz hlađenje tečnim azotom.

Izbor temperaturnog opsega ispitivanja izvršen je tako da na najnižoj temperaturi ispitivani uzorak bude u staklastom stanju, uzimajući u obzir i mogućnosti uređaja na kom su ona vršena. Frekvencija je varirana u opsegu od 0,1 do 100 rads⁻¹, kroz 16 vrednosti ekvidistantnih na logaritamskoj skali. Prva temperatura merenja bila je uslovljena temperaturom ostakljivanja KRG, a temperaturni korak je iznosio 10 K.

Relativno uzak opseg frekvencija od tri logaritamske dekade u kojem je eksperimentalno vršeno određivanje reoloških parametara, proširen je primenom principa ekvivalentnosti delovanja vremena i temperature, odnosno frekvencije i temperature. Ovaj princip zasnovan je na ranijim saznanjima da je, kod viskoelastičnih materijala, efekat promene temperature ekvivalentan efektu promene brzine deformacije, odnosno vremena.

Za svaku temperaturu merenja i izabranu deformaciju, pored programirane brzine deformacije-frekvencije, beležene su sledeće reološke veličine:

G^* - kompleksni modul smicanja,

G' - modul akumulirane energije pri smicanju,

G'' - modul izgubljene energije pri smicanju i

$\text{tg}(\delta)$ - tangens ugla gubitaka.

3.4.9. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Termogram ispitivanih uzoraka GVK i KRG u cilju određivanja temperature ostakljivanja (T_g), dobijen je na diferencijalnom skenirajućem kalorimetru (DSC) Q20 u temperaturnom opsegu od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Uzorak ($\sim 5\text{ mg}$) je prvo zagrevan do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, potom ohlađen do $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, da bi se poništila termička istorija uzorka, a zatim je ponovo zagrevan do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri brzini grejanja od $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, gde je na osnovu naknadnog zagrevanja određena T_g .

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Kompozitna raketna goriva danas imaju dominantno mesto u raketnoj tehnici. Dobre mehaničke, energetske i unutar-balističke karakteristike, jednostavna tehnologija izrade, jeftine i dostupne sirovine i dug vek trajanja glavne su prednosti ovih raketnih goriva. Šira upotreba ovih goriva uslovljava oštrije konstrukcione i operativne zahteve, a samim tim se pooštavaju i kriterijumi koji se odnose na kvalitet kompozitnog raketnog goriva.

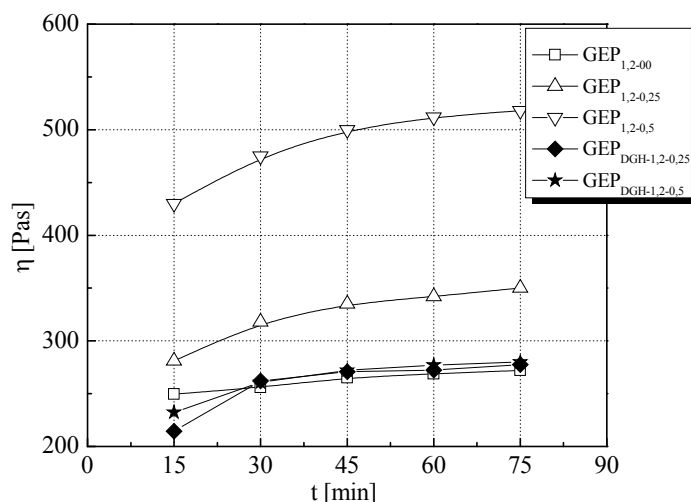
U razvoju kompozitnih raketnih goriva jedan od najvažnijih zahteva se odnosi na mehaničke karakteristike, koje se veoma razlikuju u zavisnosti od dizajna i primene raketnog motora za koji se gorivo namenjuje. Dva osnovna tipa motora mogu biti razmatrana: motor sa vezanim pogonskim punjenjem i motor sa slobodnim pogonskim punjenjem. U prvom slučaju potrebno je obezbediti KRG koje ima dovoljnu moć istežanja kako bi se izbeglo nastajanje pukotina unutar punjenja, kao posledica različitih koeficijenata termičkog širenja metala i goriva, a u drugom slučaju je primarno obezbediti dovoljno velike vrednosti čvrstoće punjenja. Karakteristike goriva pri istežanju zavise od karakteristika istežanja polimera, zapreminske frakcije čvrstih čestica (sadržaj, veličina čestica i raspodela veličine čestica) i jačine veze polimernog veziva i čvrstih čestica oksidatora. Za postizanje dobrih mehaničkih svojstava (većih vrednosti zatezne čvrstoće i modula elastičnosti) kompozitnom raketnom gorivu se dodaju vezujućii agensi koji utiču na poboljšanje veze između oksidatora i odgovarajućih polimera. Istraživanja su pokazala da se kao univerzalni vezujućii agensi mogu koristiti funkcionalno supstituisani izocijanurati i dimetilhidantoini. Naročito izocijanurati, koji kao veoma polarna organska jedinjenja ostvaruju značajne interakcije, kako sa oksidatorom, tako i sa ostalim komponentama prisutnim u kompozitnom raketnom gorivu. U radu su korišćena dva funkcionalno supstituisana vezujućaa agensa, tri(2,3-epoksiipropil)izocijanurat i N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoin. Izvršena je karakterizacija uzoraka GVK i KRG u cilju ispitivanja uticaja ovih vezujućih agenasa na fizičko-hemijska, mehanička i termička svojstva ovog tipa energetskih materijala. Obzirom da vezujućii agens predstavlja komponentu koja se dodaje kompozitnom raketnom gorivu u cilju modifikovanja mehaničkih karakteristika, posebna pažnja je posvećena ispitivanju parametara reološkog ponašanja ovih kompozita.

4.1. Ispitivanje prividnog viskoziteta neumreženog KRG

U cilju ocene uticaja vezujućih agenasa, korišćenih u ovom radu, na procesne karakteristike, neophodno je ispitati veličinu promene vrednosti viskoziteta tokom vremena umrežavanja goriva. Najvažnija reološka karakteristika je krajnji viskozitet, tj. viskozitet nakon završetka procesa homogenizacije goriva. Zavisnost viskoziteta neumreženog goriva od vremena veoma je važna sa praktične strane u smislu predviđanja "pot-life"-a kao i brzine dostizanja mehaničkih karakteristika. "Pot-life" predstavlja vreme u kojem gorivo, nakon završetka procesa homogenizacije, ostaje dovoljno tečno kako bi se omogućio proces livenja u odgovarajući alat ili komoru raketnog motora. Konkretno, tokom livenja na atmosferskom pritisku gorivo treba da održi viskozitet niži od 500 Pas u periodu od 6 do 8 sati nakon završetka procesa homogenizacije¹⁵. Ovo, svakako, treba uzeti sa rezervom, obzirom da se ne pominje konkretan sistem pretpolimer-umrežavajući agens.

4.1.1. Prividni viskozitet uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812

Vrednosti prividnog viskoziteta uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812, izmerene na $T=60$ °C prikazane su na Slici 4.1. Prividni viskozitet KRG za definisani zapreminski udeo čvrste faze, prevashodno je određen prirodom pretpolimera i umrežavajućeg agensa, kao i molskim odnosom ove dve komponente. Pretpolimeri na bazi karboksi-terminiranog poli(butadiena) imaju veći viskozitet od hidroksi-terminiranih polimera u istom opsegu molarnih masa, dok se on kod primenjenog CTBN pretpolimera dodatno povećava. CTBN ima relativno veliki viskozitet u odnosu na molarnu masu što je posledica kako njegovog sastava (polarne nitrilne grupe duž lanca), tako i razgranatosti na koju utiču i uslovi sinteze³⁸. Pored pomenutih komponenti, na nivo viskoziteta goriva, takođe, utiče tip i količina vezujućeg agensa. Vrednosti viskoziteta izrađenih uzoraka goriva na kraju procesa mešanja iznose 200-420 Pas. Izliveni su uzorci bez defekata u obliku lunkera u svojoj strukturi. Vrednosti viskoziteta, koje 75 minuta nakon livenja dostižu vrednost 500 Pas, izrađene uzorke goriva svrstavaju u tečljive smeše. Niža funkcionalnost, tj. slabija reaktivnost umreživača EPON 812 se odražava na sporiju promenu viskoziteta sa vremenom.



Slika 4.1. Vremenska zavisnost prividnog viskoziteta uzoraka goriva na bazi CTBN-EPON 812

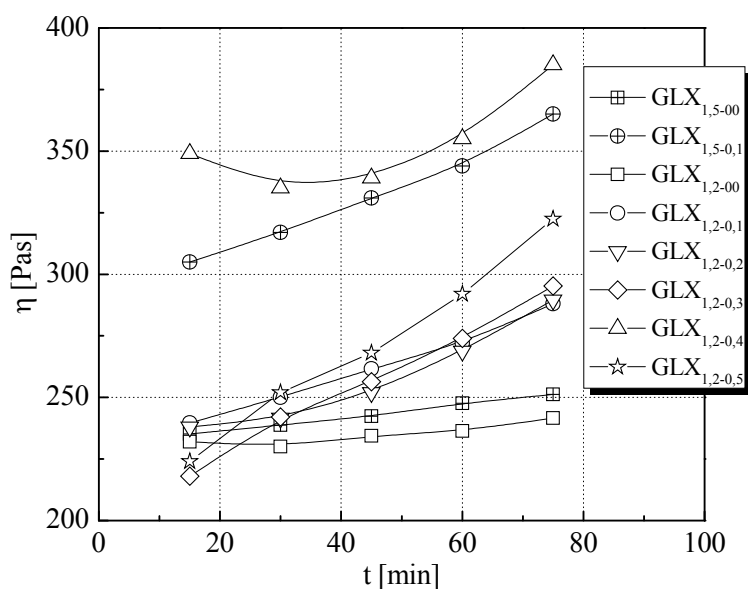
Ako uzmemo u obzir činjenicu da su smeše KRG, viskoziteta do 500 Pas, potpuno tečljive, izrađeni uzorci sa primenjenim vezujućim agensima u količinama do 0,5 mas.% su potpuno prihvatljivi za izradu KRG postupkom livenja.

Vrednosti viskoziteta se razlikuju u zavisnosti od količine i tipa dodatog vezujućeg agensa. Izmerene vrednosti jasno pokazuju da dodatak TEIC bitno povećava viskozitet goriva, što može da sugeriše na to da se ovaj vezujući agens uključuje u stvaranje polimerne mreže čime ostvaruje uticaj na kinetiku procesa umrežavanja. Posledica ovoga je snižavanje "pot-life"-a. Uzorci koji sadrže TEIC imaju više početne vrednosti viskoziteta, a sa porastom udela TEIC u gorivu i vrednosti viskoziteta rastu izraženije. Ako posmatramo uzorke GEP_{1,2-0,25} i GEP_{1,2-0,5} (0,25 mas.% TEIC i 0,5 mas.% TEIC), više početne vrednosti viskoziteta prati i izraženiji rast viskoziteta sa vremenom. Uzorak GEP_{1,2-0,5} (0,5 mas.% TEIC) ima najveću vrednost viskoziteta na kraju mešanja i ona iznosi 430 Pas. Sa stanovišta tehnologije izrade, ova vrednost je prihvatljiva za proces livenja KRG. Obzirom na činjenicu da vrednost koju viskozitet ovog uzorka dostiže 75 min nakon livenja, ovaj uzorak je sasvim podesan za upotrebu. Prilikom određivanja promene viskoziteta sa vremenom za uzorke sa DGH uočen je suprotan efekat. Oba uzorka koja sadrže DGH (GEP_{DGH-1,2-0,25} i GEP_{DGH-1,2-0,5}), pokazala su niže početne vrednosti viskoziteta u odnosu na

referentni uzorak $GEP_{1,2-0,1}$. Nakon 15 minuta, promena viskoziteta ova dva uzorka neznatno se razlikuje od promene viskoziteta referentnog uzorka. Ova pojava se može objasniti verovatnim uticajem kvašenja oksidatora ovom komponentom goriva.

4.1.2. Prividni viskozitet uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112

Vrednosti prividnog viskoziteta uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112, izmerene na $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ prikazane su na Slici 4.2.



Slika 4.2. Vremenska zavisnost prividnog viskoziteta uzoraka goriva na bazi CTBN-LX 112

Viskoziteti izrađenih uzoraka goriva na kraju procesa mešanja iznose 150-350 Pas, dok 75 minuta nakon livenja ove vrednosti ne prelaze 400 Pas, na osnovu čega se mogu svrstati u tečljive sastave. Niži odnos reagujućih grupa daje neznatno niži početni viskozitet (uzorci $GLX_{1,5-0,0}$ i $GLX_{1,2-0,0}$). Za razliku od ranije korišćenog slabije reaktivnog umreživača (EPON 812), funkcionalnost LX 112 se odražava na promenu viskoziteta sa vremenom. Ovo je posebno izraženo kod uzoraka goriva koja sadrže vezujući agens, gde je promena viskoziteta izraženija ukoliko je početni viskozitet veći.

Vrednosti viskoziteta se razlikuju i u zavisnosti od odnosa količine dodatog vezujućeg agensa. Izmerene vrednosti jasno pokazuju da dodatak TEIC bitno povećava viskozitet goriva, što ukazuje na to da se ovaj vezujući agens uključuje u stvaranje polimerne mreže čime ostvaruje uticaj na kinetiku procesa umrežavanja. Ovo svakako nije u skladu sa definicijom vezujućeg agensa kao površinski aktivne supstance koja doprinosi sniženju početne vrednosti viskoziteta³⁷. Posledica ovoga je snižavanje "pot-life"-a. Uzorci koji sadrže TEIC imaju više početne vrednosti viskoziteta, a sa porastom udela ovog vezujućeg agensa u gorivu vrednosti viskoziteta rastu izraženije. Ako posmatramo uzorke GLX_{1,5-0,1} i GLX_{1,2-0,1} (0,1 mas.% TEIC), više početne vrednosti viskoziteta prati i izraženiji rast viskoziteta sa vremenom. Uzorak GLX_{1,2-0,2} (0,2 mas.% TEIC) ima najveću vrednost viskoziteta na kraju mešanja i ona iznosi 350 Pas.

4.2. Ispitivanje gustine i tvrdoće uzoraka KRG

Izmerene vrednosti gustine i tvrdoće ispitivanih uzoraka KRG prikazane su u Tabeli 4.1. Sa povećanjem udela vezujućeg agensa u gorivu dolazi do povećanja tvrdoće, što ukazuje na postojanje interakcija koje uspostavljaju nitrilne grupe raspoređene duž lanaca prepolimera. Porast tvrdoće goriva posledica je uspostavljanja sekundarnih veza između hidroksilnih grupa polimerne matrice (koje nastaju reakcijom epoksi i karboksilnih grupa) i nitrilnih grupa raspoređenih duž lanca prepolimera⁴⁰.

Tabela 4.1. Srednje vrednosti gustine i tvrdoće ispitivanih uzoraka goriva

| Uzorak | ρ_{sr} [gcm ⁻³] | Tvrdoća [Shore A] |
|-----------------------------|----------------------------------|-------------------|
| GEP _{1,2-00} | 1,619 | 51 |
| GEP _{1,2-0,25} | 1,620 | 61 |
| GEP _{1,2-0,5} | 1,624 | 70 |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | 1,620 | 63 |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | 1,622 | 65 |
| GLX _{1,5-00} | 1,614 | 52 |
| GLX _{1,5-0,1} | 1,617 | 60 |
| GLX _{1,2-00} | 1,615 | 47 |
| GLX _{1,2-0,1} | 1,616 | 50 |
| GLX _{1,2-0,2} | 1,616 | 52 |
| GLX _{1,2-0,3} | 1,615 | 53 |
| GLX _{1,2-0,4} | 1,616 | 51 |
| GLX _{1,2-0,5} | 1,617 | 59 |

4.3. Rezultati sol-gel analize

Sadržaj sol faze gorivno-vezivne komponente kompozitnog raketnog goriva predstavlja maseni udeo sol frakcije goriva dobijen ekstrakcijom u pogodnom rastvaraču. Ekstrakcija je izvršena po Soksletu metilen-hloridom grejanjem na vodenom kupatilu u vremenu od 16 sati. Izraz za procenu sol frakcije je modifikovan^{83,84} i, u skladu sa jednačinom (4.1), udeo polimernog dela, S_{poly} od ukupne ekstrahovane sol frakcije uzorka KRG, E_{total} je određen u odnosu na udeo gorivno-vezivne komponente uzorka goriva, A_{k-P} .

$$S_{poly} = \frac{E_{poly}}{A_{k-P}} = \frac{E_{total} - A \cdot P_{DOA} - A \cdot P_{AO2246} - A \cdot P_{Fe(AA)_3}}{A \cdot (1 - P_{AP} - P_{DOA} - P_{AO2246} - P_{Fe(AA)_3})} \quad (4.1)$$

gde je:

S_{poly} - udeo polimernog dela od ukupne ekstrahovane sol frakcije uzorka KRG,

E_{total} - ukupno ekstrahovana masa [g],

E_{poly} - udeo polimernog dela od ukupno ekstrahovane sol frakcije uzorka KRG [g],
 korigovane za nominalne delove DOA, AO 2246 i Fe(AA)₃,

A - masa uzorka KRG odmerena za ekstrakciju [g],

A_{k-P} - masa uzorka KRG odmerena za ekstrakciju [g], korigovana za nominalni udeo AP, DOA, AO 2246 i $Fe(AA)_3$,

P_{AP} - nominalni udeo AP u uzorku KRG (npr. 80 mas.% znači 0,80) [-],

P_{DOA} - nominalni udeo DOA u uzorku KRG [-],

$P_{AO\ 2246}$ - nominalni udeo AO 2246 u uzorku KRG [-],

$P_{Fe(AA)_3}$ - nominalni udeo $Fe(AA)_3$ u uzorku KRG [-].

Na osnovu parametra S_{poly} određena je gustina umreženosti (bezdimenziona veličina) ispitivanih uzoraka veziva i goriva, C , na osnovu modifikovane Charlesby-Pinner-ove jednačine⁸² (4.2):

$$C = \frac{(1 - S_{poly}) \cdot (2 - (S_{poly} + \sqrt{S_{poly}}))}{(S_{poly} + \sqrt{S_{poly}})} \quad (4.2)$$

Vrednost S_{poly} jednaka jedinici znači da materijal nije umrežen, tj. sav može biti ekstrahovan. U Tabeli 4.2 prikazane su izračunate vrednosti, S_{prop} , S_{poly} i C , dobijene sol-gel analizom ispitivanih uzoraka veziva i goriva.

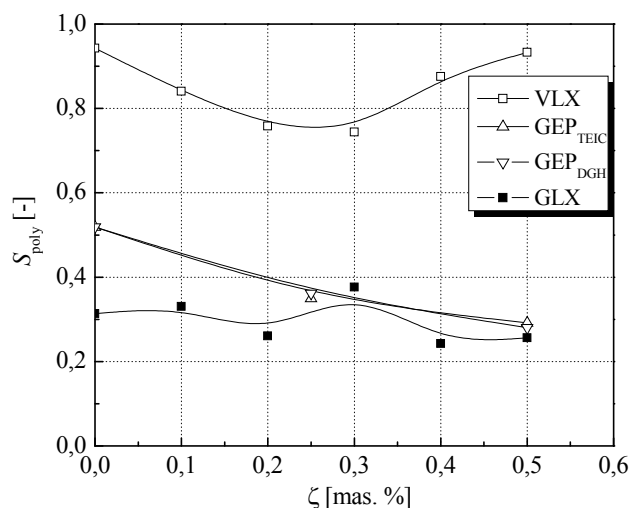
4.3.1. Sol-gel analiza uzoraka GVK na bazi CTBN-LX 112

Gustina polimerne mreže ispitivanih uzoraka GVK, ocenjena po sol sadržaju, pokazuje da za navedene granice TEIC udeo sol frakcije u polimernoj mreži iznosi od 74 do 94%. Rezultati pokazuju da primena TEIC znatno utiče na gustinu prostorne polimerne mreže. Dodatak TEIC u količini od 0,3 mas.% smanjuje udeo sol frakcije u uzorku GVK VLX_{1,2-0,3} za 21,12%, odnosno utiče na povećanje relativne gustine umreženosti za 2131%. Ovo se može objasniti povećanjem broja mesta račvanja. Daljim povećanjem sadržaja TEIC udeo sol frakcije u polimernoj mreži raste, odnosno gustina umreženosti opada.

Tabela 4.2. Izračunate vrednosti S_{prop} , S_{poly} i C , dobijene sol-gel analizom ispitivanih uzoraka veziva i goriva

| Uzorak | S_{prop} | S_{poly} | C |
|-----------------------------|------------|------------|---------|
| VLX _{1,2-00} | 0,18880 | 0,94283 | 0,00282 |
| VLX _{1,2-0,1} | 0,16875 | 0,84054 | 0,02255 |
| VLX _{1,2-0,2} | 0,15263 | 0,75830 | 0,05521 |
| VLX _{1,2-0,3} | 0,14977 | 0,74370 | 0,06293 |
| VLX _{1,2-0,4} | 0,17555 | 0,87525 | 0,01326 |
| VLX _{1,2-0,5} | 0,18679 | 0,93256 | 0,00365 |
| GEP _{1,2-00} | 0,12627 | 0,51881 | 0,29549 |
| GEP _{1,2-0,25} | 0,09997 | 0,34955 | 0,73233 |
| GEP _{1,2-0,5} | 0,09069 | 0,29180 | 0,99421 |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | 0,10183 | 0,36169 | 0,68735 |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | 0,08889 | 0,28014 | 1,05886 |
| GLX _{1,5-00} | 0,13659 | 0,58593 | 0,19874 |
| GLX _{1,5-0,1} | 0,11377 | 0,43767 | 0,46081 |
| GLX _{1,2-00} | 0,09538 | 0,31371 | 0,88453 |
| GLX _{1,2-0,1} | 0,09769 | 0,33061 | 0,80895 |
| GLX _{1,2-0,2} | 0,08697 | 0,26067 | 1,17798 |
| GLX _{1,2-0,3} | 0,10454 | 0,37651 | 0,63593 |
| GLX _{1,2-0,4} | 0,08387 | 0,24270 | 1,30385 |
| GLX _{1,2-0,5} | 0,08574 | 0,25595 | 1,21003 |

Na Slici 4.3 prikazan je trend promene sol frakcije ispitivanih uzoraka GVK i KRG sa povećanjem udela vezujućeg agensa u vezivu odnosno gorivu.



Slika 4.3. Zavisnost sol frakcije od masenog udela vezujućeg agensa u ispitivanim uzorcima GVK i KRG

4.3.2. Sol-gel analiza uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812

Analiza rezultata dobijenih određivanjem sol frakcije ispitivanih uzoraka KRG pokazuje da primena TEIC i DGH u cilju poboljšanja adhezije polimera i oksidatora znatno utiče i na promenu gustine prostorne polimerne mreže. Iako je poznat literaturni navod da gorivno-vezivna komponenta u okviru KRG na bazi HTPB prepolimera, koja ima zadovoljavajuće mehaničke karakteristike, može da sadrži do 20% sol frakcije⁶⁴, gustina polimerne mreže ocenjena po sol sadržaju pokazuje da za navedene granice vezujućih agenasa u ispitivanim uzorcima goriva na bazi CTBN-EPON 812 udeo sol frakcije u polimernoj mreži iznosi 28-52%.

Uočava se sličan trend promene sol frakcije, odnosno gustine umreženosti, nezavisno od primenjenog vezujućeg agensa. Sa povećanjem udela vezujućeg agensa u gorivu evidentno je sniženje sol frakcije, odnosno povećanje vrednosti gustine umreženosti. Ovo ukazuje da, tokom procesa umrežavanja funkcionalne karboksilne grupe prepolimera ne reaguju potpuno sa funkcionalnim epoksi grupama umrežavajućeg agensa. Konačno, uzorci goriva koji sadrže veći udeo vezujućeg agensa imaju realno viši odnos reagujućih funkcionalnih grupa, (E/COOH), u odnosu na referentni uzorak goriva GEP_{1,2-00}.

Ovim se smanjuje udeo gorivno-vezivne komponente koji ostaje u neumreženom stanju, pa više nepovezanih i linearno povezanih lanaca može biti uklonjeno rastvaračem. Udeo TEIC od 0,25 mas.% u uzorku $GEP_{1,2-0,25}$ menja sadržaj sol frakcije sa 51,88% na 34,95%. Ovo smanjenje sol frakcije procentualno iznosi 32,63%. Procentualno najveće smanjenje sol frakcije iznosi 46,01% u uzorku $GEP_{DGH-1,2-0,5}$ (0,5 mas.% DGH). Za ekvivalentne udele TEIC, kod uzoraka koji sadrže DGH zabeležene su približne vrednosti sol frakcija. Uzorak $GEP_{1,2-0,25}$ (0,25 mas.% TEIC) ima nižu vrednost sol frakcije u odnosu na uzorak koji sadrži ekvivalentan udeo DGH ($GEP_{DGH-1,2-0,25}$), što rezultuje višom vrednošću gustine umreženosti, dok se za udeo vezujućeg agensa od 0,5 mas.% odnos ovih vrednosti menja. Uzorak $GEP_{1,2-0,5}$ (0,5 mas.% TEIC) ima višu vrednost sol frakcije u odnosu na uzorak koji sadrži ekvivalentan udeo DGH ($GEP_{DGH-1,2-0,5}$). Povećanje gustine umreženosti ukazuje na to da se primenjeni vezujući agensi, odnosno njihove funkcionalne epoksi grupe uključuju u stvaranje polimerne mreže.

4.3.3. Sol-gel analiza uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112

Gustina polimerne mreže ocenjena po sol sadržaju pokazuje da za navedene granice vezujućeg agensa u uzorcima goriva udeo sol frakcije u polimernoj mreži iznosi 24-58%. Analiza rezultata dobijenih određivanjem sol frakcije ispitivanih uzoraka goriva pokazuje da primena TEIC u cilju poboljšanja adhezije polimera i oksidatora znatno utiče i na promenu gustine prostorne polimerne mreže.

Prilikom izrade KRG na bazi HTPB/IPDI, odnos reagujućih grupa umrežavajućeg agensa i pretpolimera (NCO/OH odnos) je u rasponu između 0,8 i 0,9. U slučaju karboksiterminiranih poli(butadiena) najčešće korišćeni umrežavajući agensi su multifunkcionalni epoksidi. Kada se ovi tipovi umrežavajućeg agensa koriste za izradu KRG, odnos reagujućih grupa umrežavajućeg agensa i pretpolimera (E/COOH odnos) je u opsegu između 1,05 do 1,2. Petrić M. ovaj odnos povećava i do vrednosti 1,5⁴⁰. Razlog je sledeći: tokom homogenizacije KRG na bazi karboksi-funkcionalnih pretpolimera, prisustvo amonijum-perhlorata izaziva sporedne reakcije koje uključuju i umrežavajući agens. Oba najčešće korišćena umrežavajuća agensa, tri(1-(2-metil) aziridinil) fosfin-oksid, MAPO, koji se koristi kao vezujući agens tokom izrade KRG na bazi HTPB pretpolimera, odnosno

umrežavajući agens tokom izrade KRG na bazi karboksi-funkcionalnih pretpolimera) i epoksidni tip umrežavajućeg agensa (trifunkcionalni EPON 812 ili difunkcionalni DER 332) su uključena u sporedne reakcije. Kao rezultat, formirana polimerna mreža u okviru gorivno-vezivne komponente nije kompletna. Stoga, preporučuje se korišćenje većeg sadržaja umrežavajućeg agensa u cilju postizanja zadovoljavajućih vrednosti gustine umreženosti, odnosno smanjenja razlike između vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili i izduženja pri prekidu.

Posebno je važno uočiti dobijene vrednosti za uzorke $GLX_{1,5-00}$ i $GLX_{1,2-00}$, gde je primenjen različit odnos reagujućih grupa. Kod uzorka $GLX_{1,5-00}$ ($E/COOH=1,5$) zabeleženo je povećanje sol frakcije za 46,46% u odnosu na uzorak $GLX_{1,2-00}$ ($E/COOH=1,2$). Iz ovoga se zaključuje da neproreagovale epoksi grupe, koje se nalaze u izrazitom višku u uzorku $GLX_{1,5-00}$, značajno doprinose ovoj razlici. Dobijeni rezultat ide u prilog tvrdnji da je odnos reagujućih grupa primenjen kod ispitivanih goriva ($E/COOH=1,2$) sasvim prihvatljiv.

Udeo TEIC od 0,1 mas.% u uzorku $GLX_{1,5-0,1}$ menja sadržaj sol frakcije sa 58,6% na 43,8%, a u uzorku $GLX_{1,2-0,1}$ sa 31,4% na 33,1%. Ove promene sol frakcije procentualno iznose -25,3% (smanjenje), odnosno 5,4% (povećanje), respektivno. Sa daljim povećanjem udela TEIC nije jasno uočljiv trend promene sol frakcije odnosno gustine umreženosti ovih uzoraka KRG. Razlog bi mogao biti sledeći: dodatak ovog vezujućeg agensa utiče na koncentrisanje mesta umreženja u blizini ili oko čestica amonijum-perhlorata.

4.4. Step en bubrenja i gustina umreženosti uzoraka GVK

S obzirom da su nabubrel i uzorci veziva veoma osetljivi na dodir i skloni pucanju (Slika 4.4.), za određivanje stepena bubrenja umreženih ispitivanih uzoraka GVK korišćena je gravimetrijska tehnika⁸⁶.

Analiza rezultata prikazanih u Tabeli 4.3 pokazuje da sa povećanjem sadržaja TEIC raste gustina umreženosti ispitivanih uzoraka GVK. Gustina umreženosti dostiže maksimalnu vrednost za sadržaj TEIC od 0,2 mas.%.



Slika 4.4. Izgled uzorka veziva nakon 48 časova u toluenu

Dalje povećanje sadržaja TEIC dovodi do smanjenja gustine umreženosti ispitivanih veziva, s tim što referentni uzorak VLX_{1,2-00} karakteriše najniža vrednost gustine umreženosti. Iako gustina umreženosti polimerne matrice GVK ne može biti okarakterisana posmatranjem samo ovog parametra, povećanje vrednosti N sugeriše da stepen umrežavanja, odnosno gustina umreženosti raste⁸⁷.

Tabela 4.3. Vrednosti gustine umreženosti, N , i zapreminske frakcije veziva, v_r , ispitivanih uzoraka GVK

| Uzorak | VLX _{1,2-00} | VLX _{1,2-0,1} | VLX _{1,2-0,2} | VLX _{1,2-0,3} | VLX _{1,2-0,4} | VLX _{1,2-0,5} |
|---|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| ζ [mas.%] | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| v_r [-] | 0,102 | 0,108 | 0,112 | 0,110 | 0,106 | 0,105 |
| N [$\times 10^{-5}$ mol·cm ⁻³] | 4,37 | 4,90 | 5,26 | 5,10 | 4,70 | 4,68 |

Povećanje vrednosti gustine umreženosti ukazuje na činjenicu da se funkcionalne epoksi grupe vezujućeg agensa uključuju u stvaranje polimerne mreže ispitivanih uzoraka GVK.

4.5. Određivanje mehaničkih karakteristika GVK i KRG testom istezanja

Mehaničke karakteristike KRG zavise od mehaničkih karakteristika GVK, koncentracije, veličine i raspodele čestica punioca kao i jačine veze između polimernog veziva i čestica punioca³².

4.5.1. Mehaničke karakteristike ispitivanih uzoraka GVK

Srednje vrednosti mehaničkih karakteristika ispitivanih uzoraka GVK i KRG i njima odgovarajuće vrednosti standardne devijacije, prikazane su u Tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Srednje vrednosti mehaničkih karakteristika ispitivanih uzoraka GVK i KRG na $T=20$ °C. SD: standardna devijacija

| Uzorak | σ_m (MPa), [SD] | ε_m (%), [SD] | ε_p (%), [SD] | E (MPa), [SD] |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| VLX _{1,2-0,0} | 0,275 [0,33] | 464,3 [38,4] | – | 0,179 [0,43] |
| VLX _{1,2-0,1} | 0,287 [0,19] | 529,4 [56,4] | – | 0,188 [0,23] |
| VLX _{1,2-0,2} | 0,250 [0,37] | 473,0 [40,9] | – | 0,165 [0,21] |
| VLX _{1,2-0,3} | 0,219 [0,10] | 370,0 [25,4] | – | 0,182 [0,14] |
| VLX _{1,2-0,4} | 0,258 [0,51] | 419,4 [40,4] | – | 0,179 [0,22] |
| VLX _{1,2-0,5} | 0,327 [0,15] | 639,5 [42,6] | – | 0,182 [0,07] |
| GEP _{1,2-0,0} | 0,487 [0,05] | 53,5 [1,2] | 69,8 [6,6] | 2,238 [1,94] |
| GEP _{1,2-0,25} | 0,729 [0,11] | 44,6 [2,2] | 57,9 [1,2] | 3,759 [2,67] |
| GEP _{1,2-0,5} | 0,961 [0,12] | 44,9 [1,2] | 52,3 [1,2] | 4,190 [3,36] |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | 0,720 [0,04] | 49,0 [1,1] | 62,2 [2,5] | 2,736 [1,29] |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | 0,788 [0,20] | 46,6 [2,8] | 51,0 [3,5] | 3,491 [1,83] |
| GLX _{1,5-0,0} | 0,685 [0,03] | 35,3 [0,4] | 43,6 [1,1] | 2,956 [0,60] |
| GLX _{1,5-0,1} | 0,766 [0,08] | 39,3 [0,9] | 46,2 [2,2] | 2,854 [1,40] |
| GLX _{1,2-0,0} | 0,566 [0,09] | 48,0 [0,1] | 63,2 [2,6] | 1,865 [0,52] |
| GLX _{1,2-0,1} | 0,624 [0,07] | 45,1 [0,7] | 57,8 [3,0] | 2,229 [0,79] |
| GLX _{1,2-0,2} | 0,706 [0,04] | 45,4 [1,2] | 55,2 [2,6] | 2,653 [0,69] |
| GLX _{1,2-0,3} | 0,643 [0,11] | 41,7 [0,9] | 50,2 [2,1] | 2,601 [0,95] |
| GLX _{1,2-0,4} | 0,737 [0,40] | 45,5 [1,5] | 52,0 [3,2] | 2,694 [1,17] |
| GLX _{1,2-0,5} | 0,784 [0,03] | 42,4 [1,3] | 50,2 [2,0] | 3,533 [1,33] |

Mehaničke karakteristike formirane polimerne matrice određuju kapacitet deformacije kompozitnog raketnog goriva. Visoke vrednosti izduženja GVK, koju čini polimerna matrica, poželjne su u smislu veka upotrebe pogonskog punjenja⁸⁸. Vrednost izduženja pri maksimalnoj sili referentnog uzorka VLX_{1,2-0,0}, uzrokovana molarnom masom pretpolimera (CTBN), iznosi 464,3%. Ovo je sasvim prihvatljiva vrednost ukoliko je poredimo sa ostalim sistemima pretpolimer-umrežavajući agens, korišćenim za izradu KRG⁸⁹. Dodatak 0,1 mas. % TEIC u vezivo na bazi CTBN utiče na rast vrednosti svih ispitivanih mehaničkih karakteristika. Kako zatezna čvrstoća i Young-ov modul elastičnosti predstavljaju funkciju tvrdih segmenata unutar polimerne matrice, povećanje ovih vrednosti

izazvano je povećanjem udela tvrdih segmenata. S druge strane, uvođenje TEIC kao vezujućeg agensa u GVK povećava vrednost izduženja pri maksimalnoj sili, kao rezultat povećanja molarne mase polimernih lanaca između mesta umreženja. Sadržaj TEIC od 0,1 mas.% dovodi do povećanja vrednosti zatezne čvrstoće za 4,6% uz istovremeno povećanje vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili za 14,0%. Dalje povećanje sadržaja TEIC izaziva blagi pad vrednosti svih ispitivanih mehaničkih karakteristika.

4.5.2. Mehaničke karakteristike ispitivanih uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812

Očekivano, delom zbog slabe interakcije između čestica AP i polimernog veziva, referentni uzorak KRG $GEP_{1,2-00}$ (bez vezujućeg agensa) odlikuje se niskim vrednostima zatezne čvrstoće i Young-ovog modula elastičnosti. Rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika pokazuju da vrednosti zatezne čvrstoće i Young-ovog modula elastičnosti ispitivanih uzoraka KRG rastu sa povećanjem sadržaja vezujućih agenasa.

Ovo je uzorkovano povećanjem vrednosti gustine umreženosti. Sa povećanjem sadržaja vezujućeg agensa, veći je i sadržaj formiranih estarskih grupa unutar KRG. Kao rezultat, dolazi do uspostavljanja vodoničnih veza koji utiču na smanjenje pokretljivosti segmenata polimerne mreže. Najznačajnije povećanje vrednosti zatezne čvrstoće je zabeleženo kod uzorka $GEP_{1,2-0,5}$ (povećanje od 97,7% u odnosu na referentni uzorak KRG).

S druge strane, uvođenje TEIC i DGH kao vezujućih agenasa u KRG snižava vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili kao posledica smanjene molarne mase polimernih lanaca između mesta umreženja. Isti trend se uočava posmatrajući vrednosti izduženja pri prekidu. Ove vrednosti predstavljaju funkciju efektivnih polimernih lanaca između mesta umreženja. Efektivni polimerni lanci predstavljaju polimerne lance koji doprinose efektivnoj deformaciji, što znači da sa oba svoja kraja učestvuju u stvaranju polimerne mreže. Sniženje vrednosti izduženja nije poželjno, mada vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili i izduženja pri prekidu, za referentni uzorak KRG, iznose 55% i 70%, respektivno. Ove vrednosti su prevashodno posledica molarne mase pretpolimera (CTBN). Sadržaj DGH od 0,25 i 0,5 mas.% dovodi do povećanja vrednosti zatezne čvrstoće od 48,3% i 62,1%, uz istovremeno smanjenje izduženja pri maksimalnoj sili od 14,8% i 14,2%, respektivno.

Poređenje vrednosti zatezne čvrstoće ispitivanih uzoraka sa 0,5 mas.% vezujućeg agensa (GEP_{1,2-0,5} i GEP_{DGH-1,2-0,5}), uočava se veća efikasnost TEIC u odnosu na DGH za 22,0%.

4.5.3. Mehaničke karakteristike ispitivanih uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112

Rezultati pokazuju da referentni uzorak bez vezujućeg agensa, GLX_{1,2-00}, ima relativno nisku vrednost σ_m , odnosno nižu vrednost E . Povećanje odnosa reaktivnih grupa (uzorak GEP_{1,5-0,5}) dovodi do značajnijeg porasta ovih vrednosti, uz odgovarajuće sniženje vrednosti ε_m i ε_p .

Dobijeni rezultati potvrđuju pretpostavku da, prisustvo AP tokom izrade KRG na bazi sistema CTBN-odgovarajući epoksidni umreživač, izaziva sporedne reakcije. Ove reakcije uključuju umrežavajući agens što vodi formiranju manje kompletne polimerne mreže. Sve navedeno, dakle, važi i za primenjeni tip umreživača. TEIC u količini od 0,1 mas.% na 20 °C ostvaruje povećanje σ_m za 11,8% (za E/COOH=1,5) odnosno 10,4% (za E/COOH=1,2). Ovo povećanje ukazuje na to da je TEIC neznatno efikasniji u okviru KRG sa većim odnosom reagujućih grupa. Zašto smo onda odlučili da nastavimo sa izradom uzoraka KRG sa nižim odnosom reagujućih grupa? Sasvim suprotan efekat TEIC ostvaruje na vrednosti izduženja, odnosno modula elastičnosti ovih kompozita. Kod uzoraka sa E/COOH=1,5 ostvaruje povećanje ε_m za 11,5% uz istovremeno sniženje vrednosti E za 3,5%. Kod uzoraka sa E/COOH=1,2 ostvaruje sniženje vrednosti ε_m za 6,0% uz istovremeno povećanje vrednosti E za 19,5%. Prethodno potvrđeno uključivanje TEIC u formiranje polimerne mreže (rezultati dobijeni sol-gel analizom) važi i ovde.

Razlika je jasno uočljiva. Dodatak TEIC u KRG sa umrežavajućim agensom u izrazitom višku (E/COOH=1,5) vodi ka formiranju manje kompletne polimerne mreže, odnosno nastanku manje efektivnih polimernih lanaca. Efektivni polimerni lanci predstavljaju one polimerne lance koji doprinose efektivnoj deformaciji, tj. polimerne lance koji su sa oba svoja kraja uključeni u formiranje polimerne mreže.

S druge strane, TEIC se u uzorcima sa E/COOH=1,2 uključuje u formiranje polimerne mreže povećanjem udela efektivnih polimernih lanaca što uzrokuje povećanje vrednosti E .

Najizraženije poboljšanje mehaničkih karakteristika ostvareno je kod uzorka GLX_{1,2-0,5} (0,5 mas.% TEIC). Ostvaren je porast zatezne čvrstoće za 38,5%, uz istovremeno sniženje vrednosti ε_m za 11,7%.

Efikasnost delovanja primenjenih vezujućih agenasa na mehaničke karakteristike dobijene ogledom istežanja procenjivana je na osnovu parametara $\varepsilon_p/\varepsilon_m$, $\Delta\varepsilon_{mx}$ i $\Delta\sigma_{mx}$, prikazanih u Tabeli 4.5, koji se računaju na sledeći način:

$$\Delta\sigma_{mx} = (\sigma_m - \sigma_m^o) / \sigma_m^o \quad (4.3)$$

$$\Delta\varepsilon_{mx} = (\varepsilon_m - \varepsilon_m^o) / \varepsilon_m^o \quad (4.4)$$

gde su σ_m^o i ε_m^o vrednosti zatezne čvrstoće i izduženja pri maksimalnoj sili za referentni uzorak goriva.

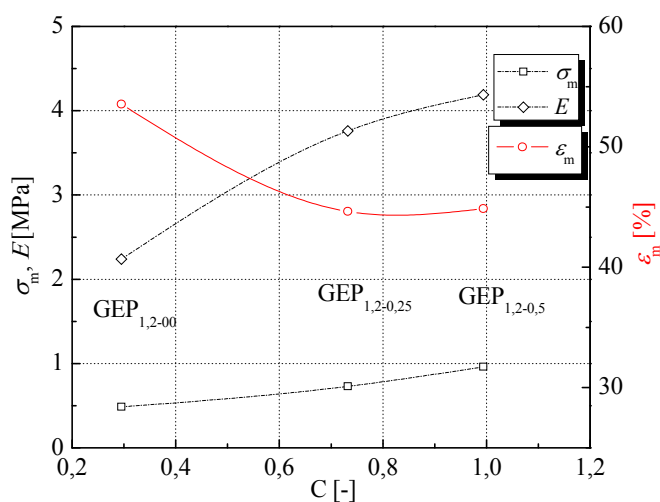
Tabela 4.5. Vrednosti parametara $\Delta\sigma_{mx}$, $\Delta\varepsilon_{mx}$ i $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ ispitivanih uzoraka goriva

| T [°C] | Uzorak | $\Delta\sigma_{mx}$ | $\Delta\varepsilon_{mx}$ | $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ |
|----------|-----------------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 20 | GEP _{1,2-00} | – | – | 1,305 |
| | GEP _{1,2-0,25} | 0,500 | –0,166 | 1,298 |
| | GEP _{1,2-0,5} | 0,977 | –0,162 | 1,166 |
| | GEP _{DGH-1,2-0,25} | 0,484 | –0,085 | 1,271 |
| | GEP _{DGH-1,2-0,5} | 0,621 | –0,130 | 1,095 |
| | GLX _{1,5-00} | – | – | 1,237 |
| | GLX _{1,5-0,1} | 0,118 | 0,115 | 1,175 |
| | GLX _{1,2-00} | – | – | 1,317 |
| | GLX _{1,2-0,1} | 0,104 | –0,060 | 1,282 |
| | GLX _{1,2-0,2} | 0,247 | –0,054 | 1,216 |
| | GLX _{1,2-0,3} | 0,134 | –0,132 | 1,206 |
| | GLX _{1,2-0,4} | 0,302 | –0,053 | 1,145 |
| | GLX _{1,2-0,5} | 0,385 | –0,118 | 1,185 |

Efikasnost vezujućeg agensa je veća ukoliko se smanjuje vrednost $\varepsilon_p/\varepsilon_m$, što znači da se poboljšava adhezija polimera i punioca. Takođe, efikasnost je veća ukoliko se povećavaju vrednosti $\Delta\varepsilon_{mx}$, i $\Delta\sigma_{mx}$. Potvrda promene jačine adhezione veze je promena vrednosti $\varepsilon_p/\varepsilon_m$. Dodatak TEIC u količini od 0,5 mas.% (GEP_{1,2-0,5}) menja ovu vrednost sa 1,305 na 1,166, dok za isti udeo DGH ova vrednost iznosi 1,095. U odnosu na referentni uzorak KRG na bazi LX 112 (GLX_{1,2-00}) dodatak TEIC utiče na smanjenje vrednosti vrednosti $\varepsilon_p/\varepsilon_m$.

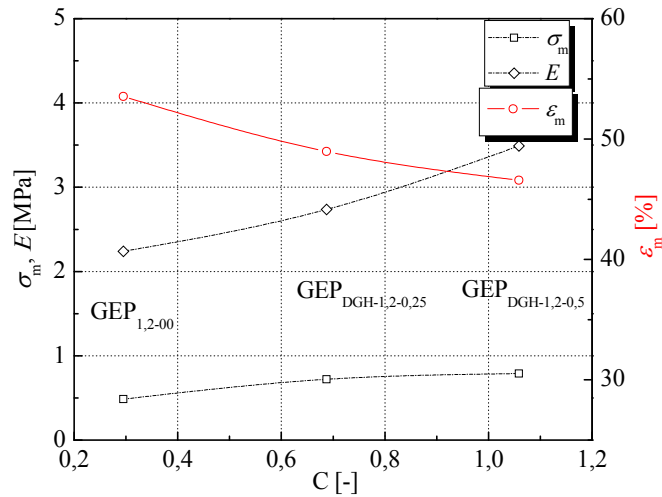
Sniženje vrednosti $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ znači da je povećana deformacija pri kojoj dolazi do formiranja vakuola oko čestica oksidatora³³.

Kako bi objasnili uticaj količine vezujućeg agensa na odzive dobijene ispitivanjem zavisnosti napon-deformacija, izvršena je korelacija rezultata ovih ispitivanja i parametara polimerne mreže dobijenih sol-gel analizom uzoraka goriva. Na Slikama 4.5 i 4.6 prikazane su zavisnosti mehaničkih karakteristika ispitivanih uzoraka goriva sa TEIC i DGH, od gustine umreženosti, respektivno.



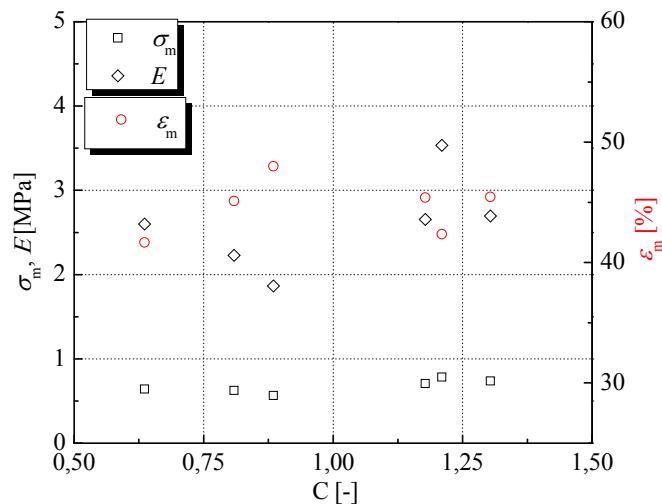
Slika 4.5. Zavisnost mehaničkih karakteristika uzoraka goriva sa TEIC od gustine umreženosti

Nezavisno od primenjenog vezujućeg agensa, vrednosti zatezne čvrstoće i modula elastičnosti rastu sa porastom gustine umreženosti, koja raste sa porastom udela ove komponente u okviru goriva. Ove zavisnosti su skoro linearne. Trend promene procenta izduženja pri maksimalnoj sili razlikuje se za primenjeni tip vezujućeg agensa. Opada i dostiže plato za udeo TEIC iznad 0,25 mas.%, dok sa povećanjem udela DGH ova vrednost približno linearно opada. Navedeno predstavlja osnovu za zaključak da se zatezna čvrstoća i modul elastičnosti mogu dovesti u linearnu korelaciju sa gustinom umreženosti, dok je izduženje pri prekidu funkcija efektivnih lanaca koji se nalaze između mesta umrežavanja.



Slika 4.6. Zavisnost mehaničkih karakteristika uzoraka goriva sa DGH od gustine umreženosti

Udeo vezujućeg agensa koji se uključi u stvaranje polimerne mreže, doprinosi stvaranju hidroksilnih grupa, koje nastaju reakcijom epoksi sa karboksilnim grupama prepolimera. Nastankom ovih grupa vezujući agens se vezuje za polimernu matricu, a zatim uspostavlja interakciju sa amonijum-perhloratom.

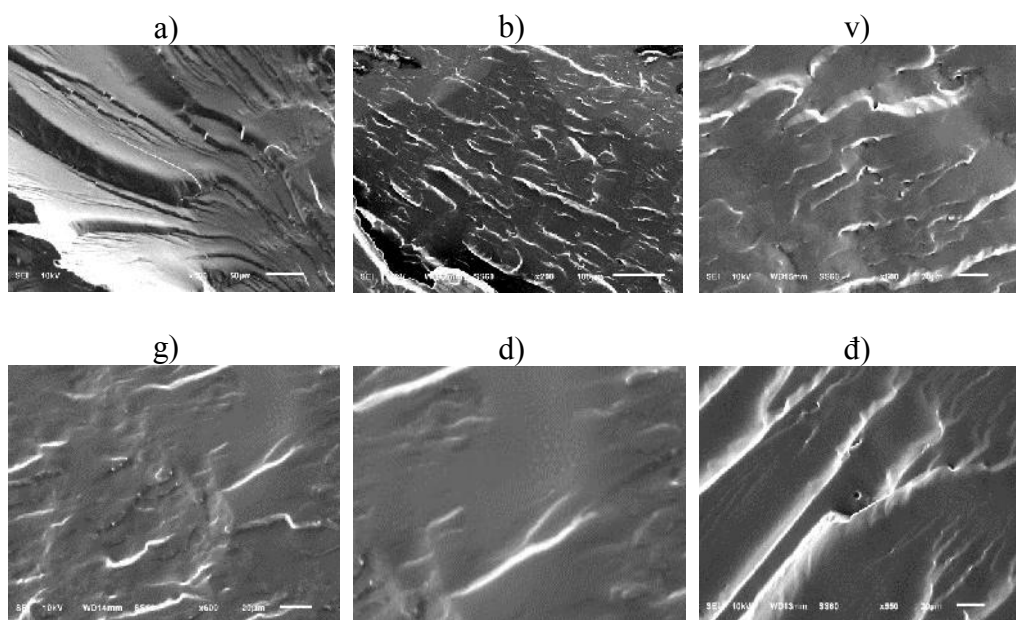


Slika 4.7. Zavisnost mehaničkih karakteristika uzoraka goriva sa LX 112 od gustine umreženosti

Na Slici 4.7 ne uočava se jasan trend promene ispitivanih svojstava sa povećanjem gustine umreženosti. Najnižoj gustini umreženosti odgovara najniža vrednost izduženja pri maksimalnoj sili. Povećanje gustine umreženosti vodi ka smanjenju vrednosti modula elastičnosti, odnosno povećanju izduženja pri maksimalnoj sili. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima određivanja sol frakcije u zavisnosti od udela TEIC u KRG. Gustina umreženosti parametar je nastale polimerne mreže u okviru KRG. Drugim rečima, posmatrana zavisnost na Slici 4.7 predstavlja odnos mehaničkih karakteristika i parametra polimerne mreže, ne uzimajući u obzir prisustvo čestica amonijum-perhlorata. Dodatak TEIC utiče na koncentrisanje mesta umreženja u blizini ili oko čestica amonijum-perhlorata, što lišava polimernu mrežu umrežavajućeg agensa.

4.6. Ispitivanje morfologije gorivno-vezivne komponente sa različitim sadržajem TEIC skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM)

Morfologija površine i poprečnog preseka uzoraka GVK proučavana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (Slika 4.8).



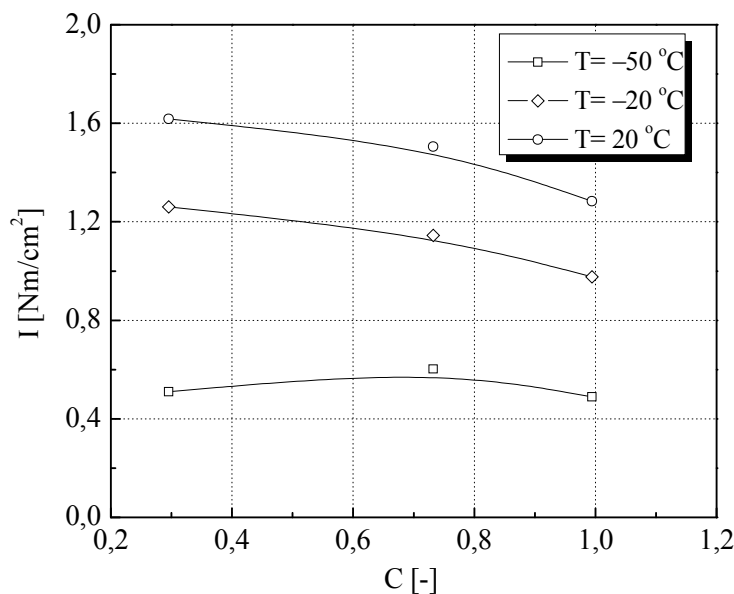
Slika 4.8. SEM mikrofotografije referentnog uzorka GVK (a) i uzoraka GVK sa različitim sadržajem TEIC:

0,1 mas.% (b), 0,2 mas.% (v), 0,3 mas.% (g), 0,4 mas.% (d) i 0,5 mas.% (đ)

Na Slici 4.8. prikazane su SEM mikrofotografije površine ispitivanih uzoraka GVK. Na mikrofotografijama se ne uočava fazna separacija krutih segmenata u mekoj matrici. Površine ispitivanih uzoraka veziva su skoro potpuno identične što ukazuje da površina ne zavisi od udela korišćenog vezujućeg agensa. Površine su glatke, bez uključaka i vidljivih preloma. Dobijeni rezultati ukazuju na zaključak da ispitivane uzorke odlikuje uniformna struktura.

4.7. Ispitivanje udarne žilavosti uzoraka KRG

Važno svojstvo raketnih goriva je otpornost na udar-udarna žilavost. Na osnovu iskustvenih podataka⁴⁶, za bezbednu eksploataciju raketnih goriva potrebno je da udarna žilavost bude iznad $0,147 \text{ Nm/cm}^2$. Ispitivanje udarne žilavosti vršeno je na 3 opitne temperature. I pored izuzetne osetljivosti na preciznost izrade zarezna na epruveti i poteškoća sa održavanjem temperature ispitivanja, dobijeni su izuzetno ujednačeni rezultati. Temperaturne zavisnosti udarne žilavosti od gustine umreženosti za uobičajeno temperaturno područje upotrebe KRG sa TEIC i DGH, prikazane su na Slikama 4.9 i 4.10, respektivno.

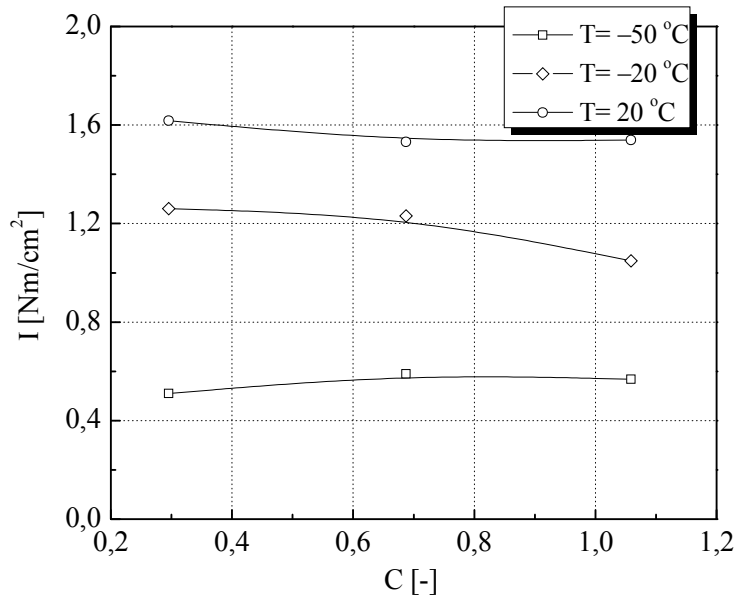


Slika 4.9. Temperaturne zavisnosti udarne žilavosti od gustine umreženosti ispitivanih uzoraka KRG sa TEIC

Temperatura $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ se nalazi u blizini oblasti ostakljivanja, pa predstavlja donju granicu upotrebe ovog tipa goriva. Na nižim temperaturama ispitivanja postignute su niže vrednosti udarne žilavosti. Pokretljivost segmenata makromolekula je nedovoljna odnosno relaksacioni procesi ne uspeavaju da se odigraju. Na temperaturi iznad $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ponašanje goriva je suprotno gore navedenom. Relaksacioni procesi uspeavaju da se potpuno razviju za vreme delovanja sile, pa na temperaturi iznad $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nije dolazilo do loma epruvete.

Sa Slike 4.9 uočava se da na temperaturama $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ vrednosti udarne žilavosti opadaju sa porastom gustine umreženosti. U uslovima veće gustine umreženosti, manji je broj mogućih konformacija koje mogu zauzeti segmenti makromolekula pa relaksacioni procesi ne uspeavaju u potpunosti da se odigraju. Na temperaturi $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, udeo TEIC od 0,25 mas.% dovodi do porasta udarne žilavosti, a dalje povećanje količine TEIC (uzorak $\text{GEP}_{1,2-0,5}$) vodi ka sniženju ove vrednosti. Referentni uzorak goriva ima najnižu vrednost udarne žilavosti kao posledicu najniže vrednosti molarnih masa polimernih lanaca između poprečnih veza. Uvođenjem vezujućeg agensa, njegovo učešće u stvaranju polimerne mreže dovodi do povećanja molarnih masa polimernih lanaca između poprečnih veza što rezultuje povećanjem deformacije pri prekidu.

Sličan uticaj na dobijene vrednosti udarne žilavosti ima i DGH (Slika 4.10). U odnosu na uzorak sa ekvivalentnim udelom TEIC, uočava se razlika u vrednosti udarne žilavosti na temperaturi $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ za uzorak $\text{GEP}_{\text{DGH}-1,2-0,5}$ (0,5 mas.% DGH). Ovo se može objasniti veličinom molekula korišćenih vezujućih agenasa. Molekul izocijanurata je veći u odnosu na hidantoin (ima jednu više amidnu grupu) pa je u stanju da više razmakne polimerne lance.



Slika 4.10. Temperaturne zavisnosti udarne žilavosti od gustine umreženosti ispitivanih uzoraka KRG sa DGH

Pri velikim brzinama deformacije oni lakše proklizavaju i kao rezultat registruje se niža vrednost udarne žilavosti.

Literaturni podaci navode da se vrednosti udarne žilavosti mogu korelisati sa veličinom maksimuma krive $\text{tg}(\delta)^{90}$. Materijali koji imaju veliku otpornost na udar na sobnoj temperaturi obično imaju i β relaksacioni prelaz, ispod T_g . Kod njih se može korelisati veličina pika β prelaza sa udarnom žilavošću na sobnoj temperaturi. Takvo korelisanje izvršili su Gill i Hasell na modifikovanom poli(propilenu)⁹¹. Druga mogućnost korelacije udarne žilavosti i $\text{tg}(\delta)^{92}$ jeste da se u jednačini 4.5 promena vrednosti modula sačuvane energije može zameniti integralom $\text{tg}(\delta)$:

$$W_I \cong \frac{K'}{2} \varepsilon^2 \tau^2 \frac{[G_o - G(t_o)]^2}{G_o} \quad (4.5)$$

zahvaljujući činjenici da je veza $G''(\omega)$ i $G'(\omega)$ data izrazom:

$$G'(\infty) - G''(0) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G''(\omega) d \ln(\omega) \quad (4.6)$$

U tom slučaju udarna žilavost je data izrazom:

$$I = K'' \cdot L \quad (4.7)$$

gde je

$$L = \int_{0^{\circ}C}^T \text{tg}(\delta) dT \quad (4.8)$$

Vrednost K'' se naziva koeficijent proporcionalnosti i za datu temperaturu računa se iz jednačine (4.7) gde za I uzimamo vrednosti Charpy testa.

Fizički smisao ove korelacije je u tome da relaksacioni mehanizmi pri dovoljno kratkim vremenima (niskim temperaturama) doprinose disipaciji energije u vremenu t_0 . Relaksacioni mehanizam koji najviše doprinosi jeste β prelaz za polimere sa T_g ispod sobne temperature i relaksacije bočnih lanaca za polimere sa T_g iznad sobne. U cilju kvantifikacije uzeti su podaci za udarnu žilavost ispitivanih uzoraka goriva. Vršena je grafička integracija krive $\text{tg}(\delta)$ - T dobijene dinamičko-mehaničkom analizom. Vrednosti $\text{tg}(\delta)$ na temperaturama ispod T_g , iako izuzetno niske, uzete su u obzir prilikom proračuna.

U Tabeli 4.6 prikazane su vrednosti L kao i za konstantu proporcionalnosti K'' .

Tabela 4.6. Rezultati korelacije udarne žilavosti KRG i $\text{tg}(\delta)$

| T [°C] | Uzorak | I [Nmcm ⁻²] | L | K'' |
|----------|-----------------------------|---------------------------|--------|-------|
| -50 | GEP _{1,2-00} | 0,510 | 6,917 | 0,074 |
| | GEP _{1,2-0,25} | 0,603 | 6,616 | 0,091 |
| | GEP _{1,2-0,5} | 0,489 | 8,853 | 0,055 |
| | GEP _{DGH-1,2-0,25} | 0,590 | 6,578 | 0,090 |
| | GEP _{DGH-1,2-0,5} | 0,568 | 9,619 | 0,059 |
| | GLX _{1,2-00} | 0,497 | 7,888 | 0,063 |
| | GLX _{1,2-0,1} | 0,507 | 6,782 | 0,075 |
| | GLX _{1,2-0,2} | 0,470 | 9,275 | 0,051 |
| | GLX _{1,2-0,3} | 0,505 | 6,546 | 0,077 |
| | GLX _{1,2-0,4} | 0,501 | 7,699 | 0,065 |
| | GLX _{1,2-0,5} | 0,520 | 6,200 | 0,084 |
| -20 | GEP _{1,2-00} | 1,260 | 14,361 | 0,088 |
| | GEP _{1,2-0,25} | 1,145 | 13,363 | 0,086 |
| | GEP _{1,2-0,5} | 0,977 | 16,308 | 0,060 |
| | GEP _{DGH-1,2-0,25} | 1,231 | 14,749 | 0,083 |
| | GEP _{DGH-1,2-0,5} | 1,049 | 17,622 | 0,059 |
| | GLX _{1,2-00} | 1,150 | 15,799 | 0,073 |
| | GLX _{1,2-0,1} | 1,219 | 12,913 | 0,094 |
| | GLX _{1,2-0,2} | 1,025 | 18,000 | 0,057 |
| | GLX _{1,2-0,3} | 1,213 | 13,116 | 0,092 |
| | GLX _{1,2-0,4} | 0,985 | 13,986 | 0,070 |
| | GLX _{1,2-0,5} | 0,804 | 11,382 | 0,071 |
| 20 | GEP _{1,2-00} | 1,618 | 33,626 | 0,048 |
| | GEP _{1,2-0,25} | 1,505 | 28,258 | 0,053 |
| | GEP _{1,2-0,5} | 1,283 | 32,189 | 0,040 |
| | GEP _{DGH-1,2-0,25} | 1,531 | 31,873 | 0,048 |
| | GEP _{DGH-1,2-0,5} | 1,539 | 33,530 | 0,046 |
| | GLX _{1,2-00} | 1,260 | 30,618 | 0,041 |
| | GLX _{1,2-0,1} | 1,510 | 27,603 | 0,055 |
| | GLX _{1,2-0,2} | 1,249 | 33,168 | 0,038 |
| | GLX _{1,2-0,3} | 1,514 | 28,463 | 0,053 |
| | GLX _{1,2-0,4} | 1,157 | 27,229 | 0,042 |
| | GLX _{1,2-0,5} | 0,970 | 21,428 | 0,045 |

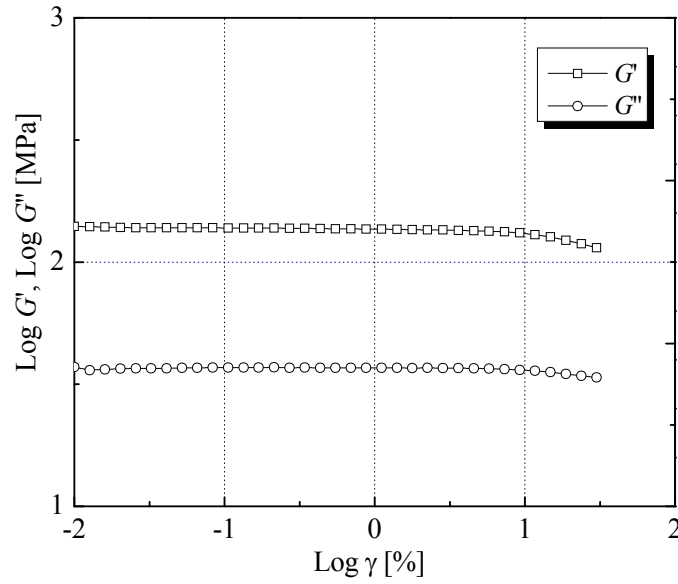
Srednja vrednost konstante proporcionalnosti za uzorak goriva $GLX_{1,2-00}$ iznosi 0,059 uz standardno odstupanje 16%. Poznavanje vrednosti prosečnih vremena relaksacije ima različite kvalitativne aspekte primene. Ona predstavljaju mere vremena neophodnih za relaksaciju unutrašnjih napona tokom procesa popuštanja. Takođe, predstavljaju meru vremena potrebnog za dostizanje potpunog elastičnog povraćaja nakon prestanka dejstva spoljnog napona, imajući na umu da se uvek radi o linearnom viskoelastičnom ponašanju. Ako pretpostavimo da korelacija važi za šire temperaturno područje, kada vrednost L množimo srednjom vrednošću K dobijaju se podaci za udarnu žilavost preko podataka dinamičko-mehaničke analize za celo područje moguće upotrebe goriva. Sve ovo nam je potrebno zbog činjenice da je nedostatak postojećeg Charpy testa taj što on govori o udarnoj žilavosti na jednoj temperaturi i može da posluži samo kao odgovor da li se gorivo sme koristiti ili ne ispod određene temperature. Uvođenje TEIC u gorivo utiče na povećanje srednje vrednosti konstante proporcionalnosti koja za uzorak $GLX_{1,2-0,2}$ iznosi 0,075 uz standardno odstupanje 19,5%.

4.8. Ispitivanje dinamičko-mehaničkih svojstava uzoraka GVK i KRG

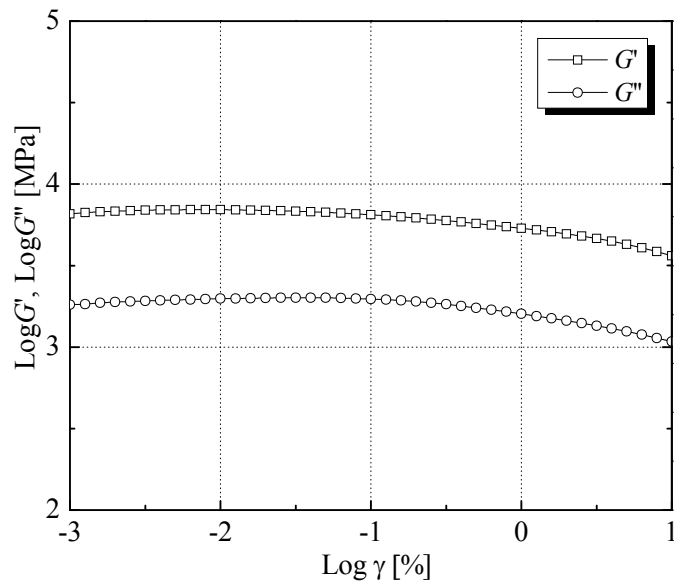
Molekulska struktura polimernog veziva, tj. gorivno-vezivne komponente predstavlja faktor koji presudno utiče na mehaničke karakteristike umreženog kompozitnog raketnog goriva. One, dalje, zavise od vremena, temperature, vremena i načina dejstva opterećenja, kao i predistorije ispitivanog uzorka⁴⁸. Kako vezujući agens predstavlja dodatak u okviru kompozitnog raketnog goriva čija je funkcija modifikovanje njegovih mehaničkih karakteristika, potpuno poznavanje ponašanja gorivno-vezivne komponente u uslovima dinamičko-mehaničkih testova je od izuzetne važnosti. Reološka svojstva kompozitnog raketnog goriva na bazi HTPB kao pretpolimera, umreženog izocijanatnim tipovima umrežavajućeg agensa ispitivana su od strane velikog broja istraživača^{48,52,61,84}. Rezultati su pokazali da parametri reološkog ponašanja, dobijeni dinamičko-mehaničkom analizom opisuju efekat različitih tipova punioca na pojavu i intenzitet relaksacionih procesa^{48,52}. Proces starenja, koji je veoma izražen kako kod dvobaznog, tako i kod kompozitnog raketnog goriva, odražava se na promenu dinamičko-mehaničkih svojstava ovih materijala⁶¹.

4.8.1. Zavisnosti dinamičkih reoloških veličina od amplitude deformacije

Da bi koristili dinamičku mehaničku analizu u cilju preciznog određivanja termo-reoloških svojstava, amplituda deformacije primenjene na ispitivanom uzorku mora se nalaziti u oblasti linearne viskoelastičnosti (LVE). Unutar ove oblasti viskoelastičan odziv materijala nezavisan je od amplitude deformacije. Kao uopšteno pravilo, oblast LVE mora biti određena za svaki tip polimernog materijala testovima gde je frekvencija konstantna, a amplituda deformacije se postepeno povećava⁷⁰. Ova vrsta testa je poznata kraće kao "strain sweep" test. U oblasti niskih vrednosti amplituda deformacije, u oblasti LVE, obe krive, $G'(\gamma)$ i $G''(\gamma)$ karakterišu konstantne vrednosti, ali na različitim nivoima. Ova vrsta testova se izvodi u cilju određivanja granice oblasti LVE. Sve dok su amplitude deformacije ispod granične vrednosti, γ_c , struktura ispitivanog uzorka ne pokazuje promene. Na ovaj način, merenja se u oblasti LVE izvode nedestruktivnim testiranjem. Postoje dva načina za određivanje granice oblasti LVE: vizuelna i automatska analiza. Ako kao dozvoljenu toleranciju odaberemo 5%, sve vrednosti na krivoj G' koje se nalaze ispod vrednosti koje čine 95% od vrednosti G' u oblasti platoa, se nalaze van oblasti LVE. U radu je korišćen prvi način, tj. vizuelna obrada uz pomenutu toleranciju od 5%. Ovako dobijena granična vrednost γ_c može se posmatrati kao maksimalno dozvoljeno izduženje (deformacija). Ove vrednosti su empirijski ustanovljene i proverene u praksi. Stoga, pri analizi nepoznatog uzorka, pre svega ovaj tip testa treba biti izvršen. Ovo je od izuzetnog značaja obzirom da su Hooke-ov i Newton-ov zakon validni u oblasti LVE. Na Slikama 4.11 i 4.12 prikazane su zavisnosti modula sačuvane i izgubljenje energije od amplitude deformacije za ispitivane uzorke goriva GLX_{1,5-00} i veziva VLX_{1,2-00}. U oblasti linearne viskoelastičnosti vrednosti modula sačuvane i izgubljene energije konstantne su sa porastom deformacije.

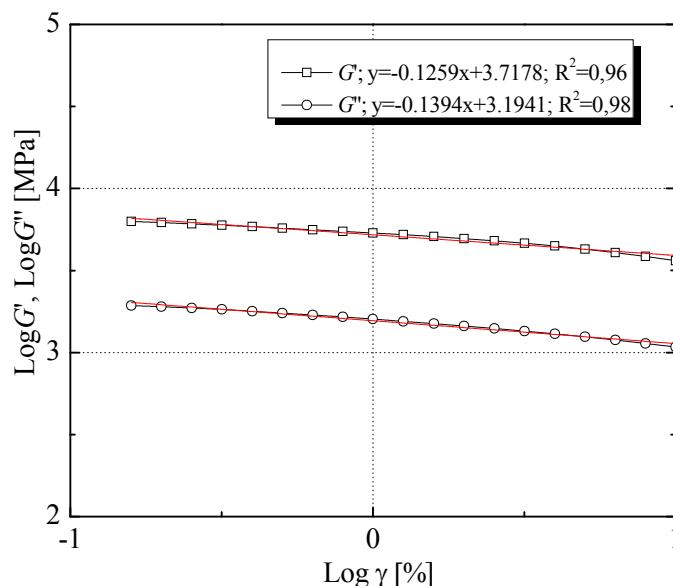


Slika 4.11. Zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije uzorka veziva VLX_{1,2-00} od amplitude deformacije



Slika 4.12. Zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije uzorka goriva GLX_{1,5-00} od amplitude deformacije

Pri većim deformacijama vrednost modula sačuvane energije opada, dok modul izgubljene energije dostiže maksimalnu vrednost. Ovaj fenomen zavisnosti svojstava materijala od deformacije, poznat kao nelinearno viskoelastično ponašanje, najčešće je povezan sa prisustvom čestica punioca. Određivanje veličine modula pri malim deformacijama napunjenih elastomera veoma je osetljivo na istoriju deformacije. Iz ovog razloga, svaki test se mora izvršiti na novom uzorku ili se merenja mogu vršiti na istom uzorku ali nakon dovoljno vremena kako bi vrednost modula dostigla početnu vrednost. Utvrđeno je da je 15 minuta oporavka dovoljno za ispitivani tip materijala⁵⁵. Gui i saradnici detaljno su razmatrali vreme oporavka dinamičkog modula kao i efekta istorije deformacije na oblik krive zavisnosti modula od nivoa deformacije smeša na bazi SBR punjenih sa čađi⁹³. Uopšte, utvrđeno je da oblik krive zavisnosti modula od amplitude deformacije zavisi od zapreminskog udela kao i tipa elastomera odnosno punioca, temperature i frekvencije⁵⁵. Podaci na Slici 4.13, koji se odnose na uzorak goriva GLX_{1,5-00}, pokazuju da logaritam modula sačuvane energije linearno opada sa povećanjem nivoa deformacije smicanja, ukazujući na postojanje promene strukture koja raste sa povećanjem deformacije. Slično ponašanje uočava se posmatrajući modul izgubljene energije.



Slika 4.13. Zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije uzorka goriva GLX_{1,5-00} od amplitude deformacije

Ovo ukazuje da se, za opseg primenjene deformacije, mogu primeniti konstitutivne jednačine u obliku⁵³:

$$G' = A \cdot \gamma^m \quad (4.9)$$

$$G'' = B \cdot \gamma^n \quad (4.10)$$

gde je: A - modul sačuvane energije pri 1% deformacije, B - modul izgubljene energije pri 1% deformacije, γ - amplituda deformacije, m , n - faktori koji predstavljaju stepen nelinearnog ponašanja.

Regresionom analizom izmerenih vrednosti, izvedeni su linearni modeli zavisnosti ispitivanih dinamičkih reoloških veličina od amplitude deformacije, za sve ispitivane uzorke. Grafički prikaz ovih zavisnosti dat je na Slici 4.13.

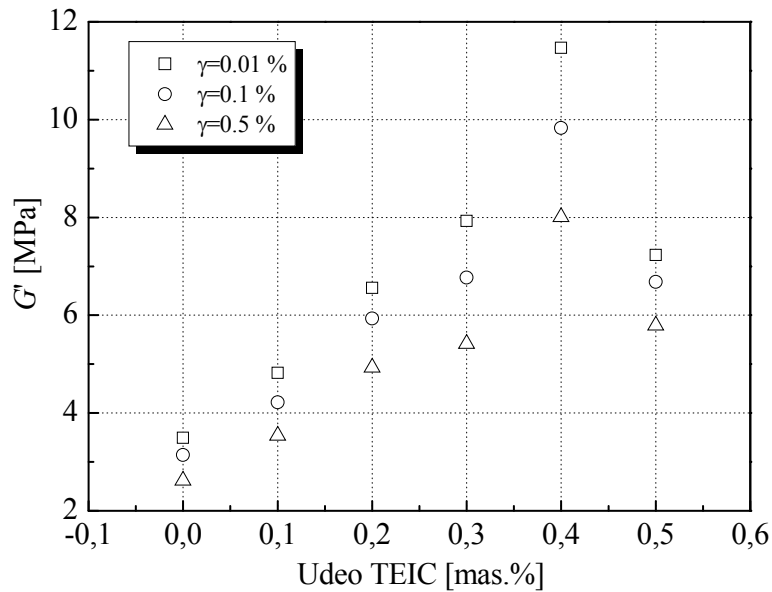
U Tabeli 4.7 prikazane su vrednosti dobijene na osnovu podataka prikazanih na Slici 4.13 koristeći jednačine 4.9 i 4.10. Slaganje između dobijenih podataka i pravolinijskih zavisnosti dobijenih linearnom korelacijom je izvanredno, obzirom na visoke vrednosti koeficijentata korelacije linearne regresije.

Tabela 4.7. Izračunate vrednosti faktora nelinearnog ponašanja i referentnih dinamičkih reoloških veličina ispitivanih uzoraka GVK i KRG

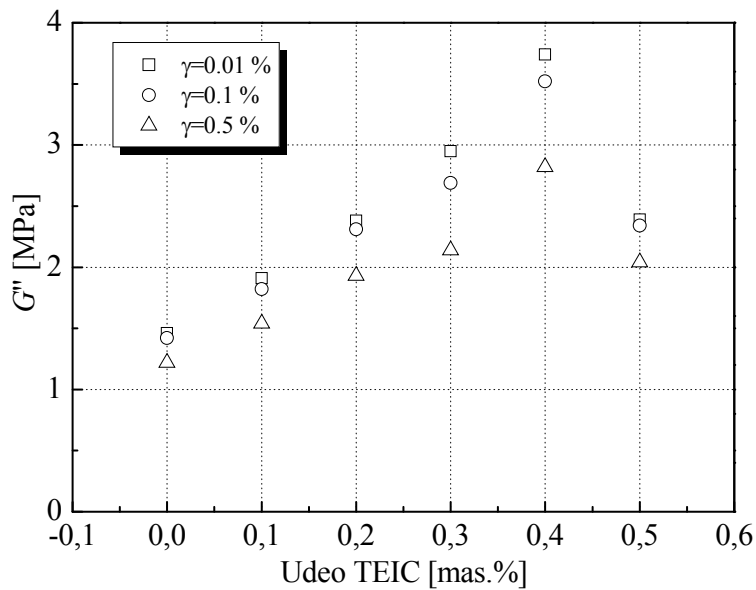
| Uzorak | γ_c [%] | m | Log A, MPa | R ² | n | Log B, MPa | R ² |
|-----------------------------|----------------|--------|---------------|----------------|--------|---------------|----------------|
| VLX _{1,2-00} | 13,12 | – | – | – | – | – | – |
| GEP _{1,2-00} | 0,034 | –0,153 | 3,186 | 0,99 | –0,148 | 2,882 | 0,99 |
| GEP _{1,2-0,25} | 0,025 | –0,139 | 3,345 | 0,98 | –0,131 | 3,020 | 0,98 |
| GEP _{1,2-0,5} | 0,080 | –0,134 | 3,492 | 0,95 | –0,123 | 3,164 | 0,95 |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | 0,159 | –0,130 | 3,258 | 0,95 | –0,099 | 2,974 | 0,95 |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | 0,138 | –0,151 | 3,591 | 0,94 | –0,155 | 3,213 | 0,93 |
| GLX _{1,5-00} | 0,063 | –0,126 | 3,729 | 0,97 | –0,139 | 3,204 | 0,98 |
| GLX _{1,5-0,1} | 0,040 | –0,170 | 3,811 | 0,98 | –0,199 | 3,306 | 0,99 |
| GLX _{1,2-00} | 0,045 | –0,165 | 3,375 | 0,99 | –0,162 | 3,042 | 0,99 |
| GLX _{1,2-0,1} | 0,036 | –0,156 | 3,506 | 0,99 | –0,162 | 3,139 | 0,99 |
| GLX _{1,2-0,2} | 0,059 | –0,174 | 3,650 | 0,98 | –0,185 | 3,236 | 0,99 |
| GLX _{1,2-0,3} | 0,037 | –0,175 | 3,693 | 0,98 | –0,182 | 3,286 | 0,99 |
| GLX _{1,2-0,4} | 0,027 | –0,207 | 3,857 | 0,97 | –0,199 | 3,404 | 0,97 |
| GLX _{1,2-0,5} | 0,067 | –0,156 | 3,728 | 0,96 | –0,147 | 3,275 | 0,97 |

Za sve ispitivane uzorke goriva, apsolutne vrednosti m i n su približne, sa konstatacijom da su za većinu uzoraka apsolutne vrednosti m nešto više. Relativne vrednosti ovih nelinearnih faktora svakako zavise i od oblasti u kojoj je vršen test. Uzorak GLX_{1,2-0,4} pokazuje najizrazitije nelinearno ponašanje, što se ogleda u najvišim apsolutnim vrednostima m i n . Efekat stepena, tj. gustine umreženosti uzrokuje porast parametara koje opisuju nelinearno ponašanje. Na Slikama 4.14 i 4.15 prikazane su zavisnosti plato vrednosti modula sačuvane i izgubljenje energije od udela TEIC za određene amplitude deformacije ispitivanih goriva na bazi CTBN–LX 112. Uočava se da plato vrednosti G' i G'' opadaju sa porastom amplitude deformacije. Ovaj efekat, poznat kao Payne-ov efekat, uopšte se pripisuje razaranju strukture punioca u okviru elastomera punjenih puniocem za ojačavanje⁵⁵.

Na Slici 4.14 uočava se rast vrednosti G' sa povećanjem udela TEIC, nezavisno od amplitude deformacije. Za 0,4 mas.% TEIC vrednost G' dostiže maksimalnu vrednost.



Slika 4.14. Uticaj udela TEIC na plato vrednosti modula sačuvane energije uzoraka goriva na bazi CTBN-LX 112



Slika 4.15. Uticaj udela TEIC na plato vrednosti modula izgubljene energije uzoraka goriva na bazi CTBN-LX 112

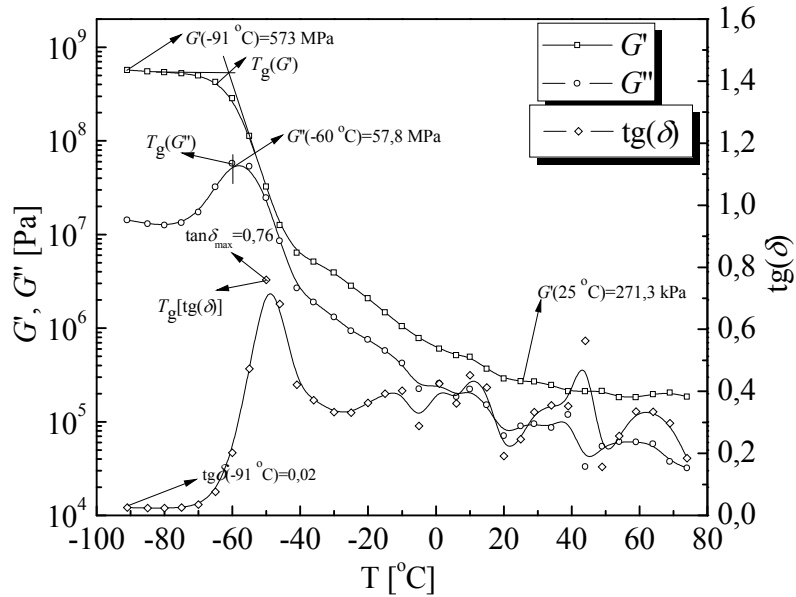
TEIC utiče na uspostavljanje veze između nastale polimerne mreže i čestica amonijum-perhlorata, koje mogu da se posmatraju kao ogromna mesta umreženja i na taj način narušavaju raspodelu napona unutar samog veziva. Na ovaj način TEIC utiče na povećanje vrednosti modula sačuvane energije⁹⁴.

Isti trend uočava se posmatrajući promenu plato vrednosti G'' sa povećanjem udela TEIC. Povećanje vrednosti G'' ukazuje na povećano rasipanje energije unutar mikrostrukture KRG. Ovo se može objasniti uticajem TEIC na stvaranje sloja polimera oko čestica amonijum-perhlorata⁹⁵. Ovako nastali sloj polimera povećava efektivnu zapreminu čestica amonijum-perhlorata i povezuje čestice ovog punioca sa polimernom mrežom. Ovo se može posmatrati kao ograničenje nametnuto nastaloj polimernoj mreži koje raste sa povećanjem udela TEIC.

4.8.2. Temperaturne zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka GVK

Prilikom analize temperaturne zavisnosti slabo umreženih polimera uveden je koncept segmenta makromolekula kao molekulske-kinetičke jedinice koja u prostoru obavlja elementarni čin pomeranja iz jednog ravnotežnog stanja u drugo. Ukoliko je veličina segmenta mnogo manja od veličine makromolekula, ovi pomeraji nezavisni su od molarne mase. Međutim, da bi se makromolekul nepovratno pomerio, neophodno je da se pomeri njegov centar teže, kao posledica kretanja njegovih sastavnih segmenata. Ukoliko je molarna masa polimera veća, logično je da on poseduje veći broj segmenata, pa je i veći broj njihovih zajedničkih pokreta koji treba da izvrše pomeraj centra⁹⁶. Termoplastični elastomeri na bazi poli(butadiena) predstavljaju blok kopolimere čiji se makromolekulski lanci sastoje od naizmenično postavljenih mekih segmenata i vrlo polarnih krutih segmenata^{48,97}.

Kompozitno raketno gorivo, čiju osnovu čini slabo umrežena polimerna matrica, pokazuje izraženu temperaturnu zavisnost mehaničkih karakteristika^{61,63}. Na Slici 4.16 prikazan je viskoelastični odziv ispitivanog referentnog uzorka veziva VLX_{1,2-00}, preko reoloških parametara G' , G'' i $\text{tg}(\delta)$ u funkciji temperature.



Slika 4.16. Karakteristične vrednosti reoloških parametara referentnog uzorka VLX_{1,2-00} prikazane na termogramu DMTA ($\omega = 6,28 \text{ rads}^{-1} = 1 \text{ Hz}$)

Iz DMTA termograma referentnog uzorka VLX_{1,2-00} (Slika 4.16), uočava se da G' ima gotovo konstantnu i najvišu vrednost u staklastom području (od -90 °C do -70 °C) gde ova vrednost dostiže maksimum ($G'(-91 \text{ °C}) = 573 \text{ MPa}$).

Prelaskom iz staklastog u gumoliko stanje (prevojna tačka na krivoj $G'-T$ iznosi $T = -65 \text{ °C}$) G' vrednost smanjuje se od 573 MPa na -91 °C do $6,4 \text{ MPa}$ na -40 °C , odnosno za oko 90 puta. Sa povećanjem temperature (između $T = -40 \text{ °C}$ i $T = 20 \text{ °C}$) kriva zavisnosti G' pokazuje dvostepeni karakter, koji ukazuje na dva različita relaksaciona procesa. Posmatrajući krivu G'' uočava se prelaz iz staklastog u visokoelastično stanje u širokom temperaturnom intervalu od -70 °C do -40 °C . Prelaz iz staklastog stanja u oblast gumolikog platoa odvija se u temperaturnom intervalu, koji je zavisno od karakteristika uzorka širi ili uži, pa teško da se može govoriti o strogo definisanoj temperaturi staklastog prelaza. Temperatura staklastog prelaza ili temperatura ostakljivanja, T_g , kompozitnog raketnog goriva veoma je važna karakteristika koja utiče na uslove primene ove grupe energetskih materijala^{98,99}. Ovo znači da temperatura ostakljivanja mora biti niža od

minimalne temperature moguće upotrebe (obično se kreće u rasponu od -40 do -54 °C, zavisno od namene) kako bi se izbegli mogući otkazi funkcionisanja raketnih motora na niskim temperaturama¹⁰⁰.

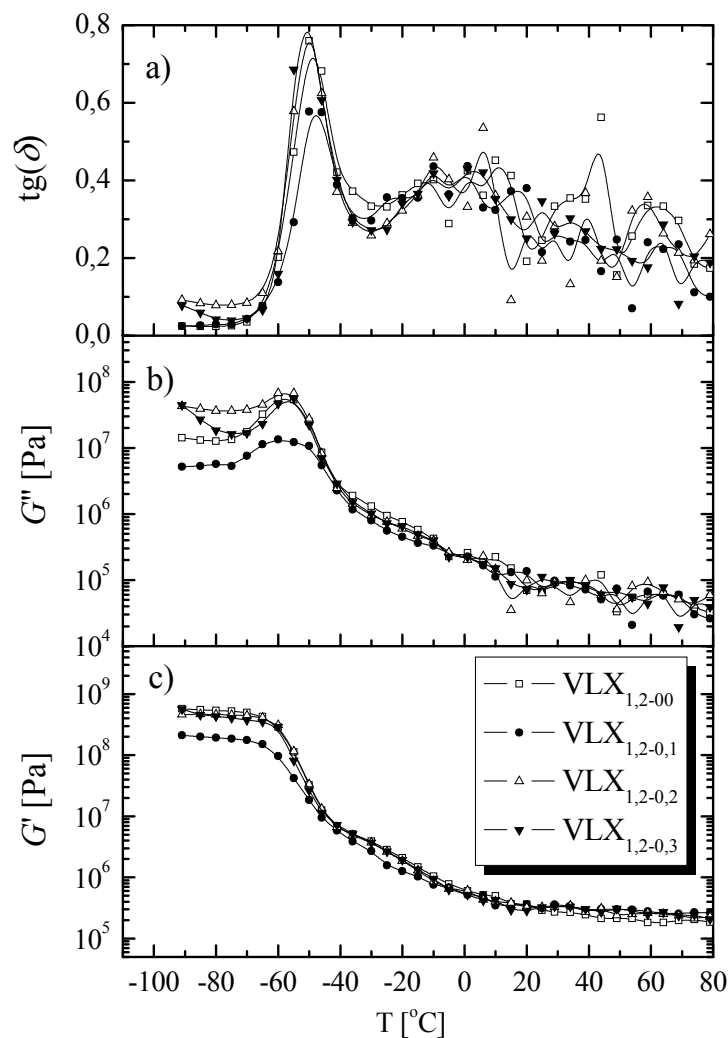
Molekulska interpretacija viskoelastičnog ponašanja može se izvršiti razmatranjem tangensa ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)$, koji opisuje oblasti kooperativnih pokreta segmenata, tj. frakcije veziva sa različitom pokretljivošću⁸⁵. Kriva $\text{tg}(\delta)=f(T)$, odnosno kriva prigušenja, predstavlja relaksacioni spektar i u slučaju mnogih polimernih materijala, gde KRG svojom osnovnom strukturom svakako spadaju, ima nekoliko pikova različitog intenziteta¹⁰¹.

Pik na krivoj zavisnosti $\text{tg}(\delta)-T$ između $T= -55$ °C i $T= -40$ °C (temperatura označena kao T_g^1), označava temperaturu ostakljivanja. Ovaj relaksacioni proces odnosi se na kooperativne pokrete segmenata polimerne mreže. Ovi segmenti polimerne mreže imaju malu gustinu estarskih grupa i predstavljaju pokretljivi deo polibutadienskog veziva na veoma niskim temperaturama. Temperatura ostakljivanja, T_g referentnog uzorka veziva, VLX_{1,2-00}, iznosi $-48,7$ °C.

Interpretacija pojave pikova, uočenih iznad $T= -30$ °C, na krivoj temperaturne zavisnosti $\text{tg}(\delta)-T$, otežana je zbog njihove izrazite neujednačenosti. Pikovi, uočeni na višim temperaturama, između $T= -30$ °C i $T=60$ °C, odgovaraju relaksacionom procesu koji se odnosi na pokrete unutar krutih segmenata nastale polimerne mreže. Kruti segmenti mogu se sastojati od polimernih lanaca nastalih reakcijom sekundarnih hidroksilnih grupa i epoksi grupa²⁸ (Shema 2.13). Uopšteno, uočena pojava fluktuacije oko temperature skladištenja nije poželjna kada se razmatra temperaturno ponašanje polimernog veziva kompozitnog raketnog goriva.

Na Slici 4.17 prikazane su temperaturne zavisnosti tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$, modula izgubljene energije (G'') i modula sačuvane energije (G') ispitivanih uzoraka veziva. Uzorak VLX_{1,2-0,1} (0,1 mas.% TEIC) odlikuju najniže vrednosti G' u staklastom stanju. Na vrednosti modula smicanja u staklastom stanju utiču, pre svega, jačina intermolekulskih sila i način pakovanja polimernih lanaca¹⁰². Porast vrednosti G' sa povećanjem udela TEIC ukazuje na formiranje kruće polimerne mreže pri većem sadržaju ovog vezujućeg agensa. Dobijeni rezultati su konzistentni sa rezultatima dobijenim ispitivanjem gustine umreženosti, a koji ukazuju na povećanje gustine umreženosti sa dodatkom TEIC. Za

ispitivane uzorke veziva, uočavaju se sasvim neznatne promene vrednosti T_g , uprkos promenama vrednosti gustine umreženosti, koje dalje utiču na vrednosti modula sačuvane energije. Mogući uzrok ovakvom ponašanju ispitivanih uzoraka veziva može predstavljati koncentracija mesta umreženja, odvojena u odnosu na polibutadienske jedinice, koje su odgovorne za glavni relaksacioni proces na niskim temperaturama.

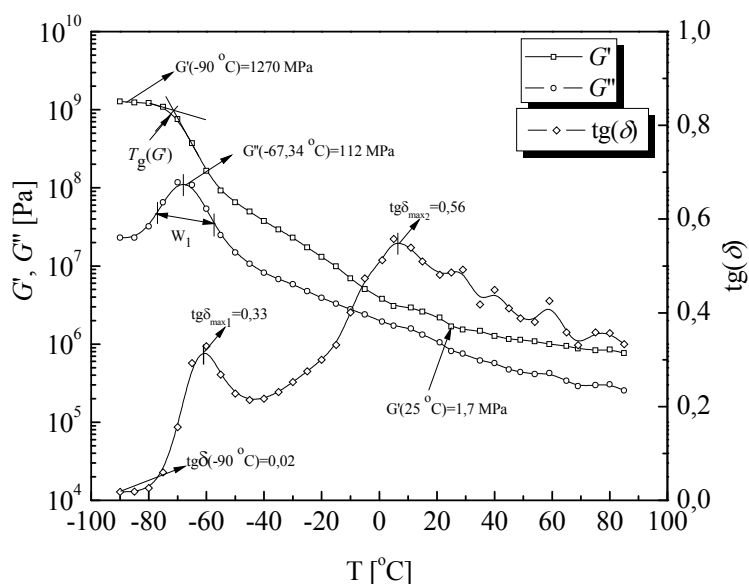


Slika 4.17. Temperaturne zavisnosti a) tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$, b) modula izgubljene energije (G'') i c) modula sačuvane energije (G') ispitivanih uzoraka veziva

Za sve ispitivane uzorke veziva, bez obzira na sadržaj TEIC, vrednosti T_g se nalaze u uskom temperaturnom opsegu ($T_g \sim -50$ °C).

4.8.3. Temperaturne zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812

Temperaturne zavisnosti modula sačuvane energije, G' , modula izgubljene energije, G'' , i tangensa ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)$, referentnog uzorka goriva na bazi EPON 812, GEP_{1,2-00}, prikazane su na Slici 4.18.



Slika 4.18. Karakteristične vrednosti reoloških parametara referentnog uzorka GEP_{1,2-00} prikazane na termogramu DMTA ($\omega = 6,28 \text{ rads}^{-1} = 1 \text{ Hz}$)

Iz DMTA termograma referentnog uzorka goriva GEP_{1,2-00} (Slika 4.18), uočava se da G' ima gotovo konstantnu i najvišu vrednost u staklastom području (od -90 °C do -80 °C) gde ova vrednost dostiže maksimum ($G'_{(-90 \text{ °C})} = 1270 \text{ MPa}$). Zagrevanjem uzorka, vrednost G' značajno opada. Najizrazitiji pad zabeležen je u području staklastog prelaza ($-75 \text{ °C} < T_g < -50 \text{ °C}$). Prelaskom iz staklastog u gumoliko stanje ova vrednost smanjuje se od 1270 MPa na -90 °C, do 1,7 MPa na 25 °C, odnosno za oko 750 puta. Temperaturne zavisnosti G' kod goriva na bazi HTPB pokazuju da se trend pada ove vrednosti nastavlja i na temperaturama iznad 25 °C. Za navedene uzorke, promena vrednosti G' u temperaturnom opsegu od 25 °C

do 55 °C iznosi oko 30%⁵⁰. Ovo predstavlja problem prilikom određivanja vrednosti G' u oblasti gumolikog stanja, a posledica je pojave poznate kao "dewetting", odnosno ogoljavanja čestica oksidatora⁵⁵. Ova pojava je zabežena i na krivoj temperaturne zavisnosti G' za referentni uzorak $GEP_{1,2-00}$. Promena vrednosti G' u temperaturnom opsegu od 25 °C do 55 °C za uzorak $GEP_{1,2-00}$ iznosi oko 100%. Ako je pad vrednosti G' rezultat pojave ogoljavanja čestica oksidatora, onda je ova pojava veoma izražena kod goriva na bazi CTBN.

Posmatrajući krivu G'' uočava se prelaz iz staklastog u gumoliko stanje u širokom temperaturnom intervalu od -75 °C do -50 °C. Ponašanje KRG slično je ponašanju elastomera, odnosno diktirano je ponašanjem veziva. Ugao za koji, kod cikličnih deformacija uzorka, naprezanje kasni za deformacijom predstavlja $tg(\delta)$. To kašnjenje je posledica prisustva viskozne komponente, pa nam $tg(\delta)$ govori o odnosu viskozne i elastične komponente u materijalu. Podatak da je $tg(\delta)=1$ znači da su viskozna i elastična komponenta podjednako zastupljene u materijalu. Interesantno je uočiti udeo viskozne komponente za određeno temperaturno područje referentnog uzorka goriva $GEP_{1,2-00}$. Na temperaturama ispod T_g udeo viskozne komponente u ponašanju ovog sastava je manje od 2%, u oblasti T_g iznosi oko 30%, dok u temperaturnom intervalu moguće upotrebe goriva (od -10 °C do 40 °C) ovaj udeo iznosi od 40 do 50%. Kao T_g uzima se temperatura maksimuma na krivoj zavisnosti $tg(\delta)$, koja za uzorak $GEP_{1,2-00}$ iznosi $T_g = -60,0$ °C.

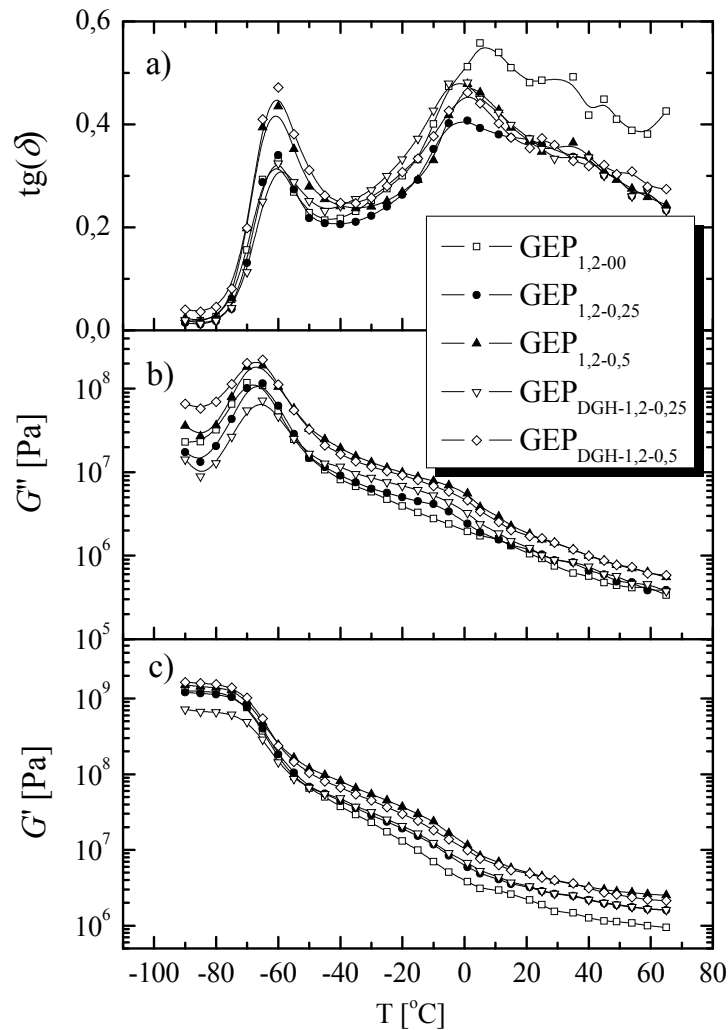
Sa krive temperaturne zavisnosti $tg(\delta)$ uočava se veoma niska vrednost $tg(\delta)$ u staklastom stanju ($tg\delta_{-90^\circ C}=0,02$), što ukazuje na slabu pokretljivost kinetičkih jedinica. Kako sa porastom temperature pokretljivost ovih kinetičkih jedinica raste, tako raste i vrednost $tg(\delta)$. Daljnjim zagrevanjem uzorka goriva, u trenutku kada se temperatura uzorka približi T_g , dolazi do naglog rasta vrednosti $tg(\delta)$.

Na krivoj temperaturne zavisnosti $tg(\delta)$ jasno se uočava prisustvo dva maksimuma, a kako funkcija $tg(\delta)$ predstavlja zbirnu funkciju raspodela relaksacionih vremena, ove temperaturne oblasti možemo posmatrati kao relaksacione procese. Ova pojava može da se objasni prisustvom više segmenata različitih struktura u osnovnom polimernom lancu, od kojih svaki ima svoj relaksacioni prelaz. Relaksacioni proces na nižim temperaturama, u intervalu od -70 °C do -55 °C, označenom kao W_1 , odnosi se na proces ostakljivanja,

odnosno na temperaturnu oblast u kojoj dolazi do ostakljivanja. Pik temperaturnog intervala ovog relaksacionog procesa, u daljem tekstu označen kao T_g^1 , poklapa se sa rezultatima određivanja T_g dobijenim na DSC. Segmenti polimernog lanca, dužine 50-60 C atoma, čiji je relaksacioni prelaz zabeležen u oblasti T_g^1 , imaju malu gustinu estarskih grupa i predstavljaju pokretljivi deo polibutadienskog veziva.

Uočava se i drugi relaksacioni proces, dosta izraženiji, zabeležen u temperaturnom intervalu od $-15\text{ }^\circ\text{C}$ do $85\text{ }^\circ\text{C}$. Pik temperaturnog intervala ovog relaksacionog procesa u daljem tekstu označen je kao T_g^2 . Segmenti polimernog lanca čiji je relaksacioni prelaz zabeležen u oblasti T_g^2 , nastaju reakcijama u kojima učestvuju sekundarne hidroksilne grupe (Shema 2.13), što potvrđuje pojavljivanje više pikova različitih vrednosti na krivoj temperature zavisnosti $\text{tg}(\delta)$ u temperaturnom intervalu iznad $20\text{ }^\circ\text{C}$. Ovi segmenti, s obzirom na visoke vrednosti $\text{tg}(\delta)$, imaju veliku gustinu, izraženu polarnost, pa su iz ovih razloga kruti na sobnoj temperaturi. Postojanje vodoničnih veza između amonijum-perhlorata i krutih segmenata u polimernom lancu, utiče na širinu temperaturnog intervala ovog relaksacionog procesa, označenog kao W_2 , koji za uzorak goriva $\text{GEP}_{1,2-00}$ iznosi $100,35\text{ }^\circ\text{C}^{62}$. Zabeleženim relaksacionim procesima odgovaraju maksimalne vrednosti $\text{tg}(\delta)_{\text{max}1} = 0,33$ odnosno $\text{tg}(\delta)_{\text{max}2} = 0,56$, respektivno.

Uticaj primenjenih vezujućih agenasa na molekulsku interpretaciju viskoelastičnog ponašanja ispitivanih uzoraka goriva može se razmatrati kroz analizu navedenih procesa relaksacije. Potrebno je ova dva procesa posmatrati kroz intenzitet, odnosno raspodelu vremena procesa relaksacije. Na Slici 4.19 prikazane su temperature zavisnosti dinamičkih reoloških veličina ispitivanih uzoraka goriva na bazi EPON 812 koja sadrže TEIC i DGH, respektivno.



Slika 4.19. Temperaturne zavisnosti a) tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$, b) modula izgubljene energije (G'') i c) modula sačuvane energije (G') referentnog uzorka goriva kao i uzoraka goriva koja sadrže TEIC i DGH, respektivno

Dodatak TEIC utiče na povećanje vrednosti G' u staklastom stanju, čime ostvaruje uticaj na način pakovanja i jačinu međumolekulskih sila makromolekulskih lanaca polimerne mreže¹⁰². Za svaku vrednost temperature iznad vrednosti T_g , vrednost G' raste sa porastom udela TEIC, što ukazuje da je povećanje udela TEIC u gorivu direktno srazmerno povećanju udela elastične (povratne) komponente. U oblasti temperature ostakljivanja zabeležen je oštar pad vrednosti G' , odnosno maksimum na krivoj zavisnosti G'' od

temperature. Iako nije zabeleženo povećanje širine pika, za veći udeo TEIC prelaznu oblast karakterišu više vrednosti G'' što se može pripisati povećanju unutrašnje frikcije. Drugim rečima, veći deo energije koja se koristi za deformaciju materijala gubi se u vidu toplote. Ovo se može pripisati sporijem relaksacionom procesu, što znači da se povećava širina raspodele vremena relaksacije. Kao posledica većeg broja segmenata polimerne mreže više vremena je potrebno bi se odvio relaksacioni proces. Sve ovo se može posmatrati kao uzrok ili posledica heterogenosti polimerne mreže sastava goriva.

Povećanje vrednosti G' je posledica smanjenja pokretljivosti polimernih lanaca¹⁰³. Razlike između vrednosti T_g^1 ispitivanih uzoraka goriva određenih preko G'' , G' i $\text{tg}(\delta)$, respektivno, unutar su eksperimentalne greške. Ovo je u saglasnosti sa vrednostima dobijenim na osnovu DSC merenja. Za sve ispitivane uzorke goriva, bez obzira na količinu primenjenog vezujućeg agensa, vrednosti T_g^1 se nalaze u uskoj temperaturnoj oblasti ($T_g^1 \sim 60$ °C).

Temperaturne zavisnosti parametra $\text{tg}(\delta)$ ukazuju da dodatak TEIC ne utiče na T_g ispitivanih uzoraka goriva ($T_g^1 \sim 61$ °C), uprkos promeni vrednosti gustine umreženosti. Uopšte, veći stepen umreženosti polimerne mreže vodi ka sporijem relaksacionom procesu (širi je pik koji se odnosi na isti) kao posledica veće intermolekulske kooperativnosti (kooperativnosti segmenata polimerne mreže), dok izrazito visoke gustine umreženosti uzrokuju pomeranje temperature ostakljivanja ka višim vrednostima¹⁰⁴.

Intenzitet T_g^1 , $\text{tg}(\delta)_{\text{max1}}$, uslovljen je segmentalnim pokretima polimernih lanaca. Što je manje ograničenje ove pokretljivosti, viša je vrednost $\text{tg}(\delta)_{\text{max1}}$. Mada vrednosti $\text{tg}(\delta)_{\text{max1}}$ ostaju nepromenjena sa dodatkom 0,25 mas.% TEIC, oba bonding agensa u količini od 0,5 mas.% značajno utiču na povećanje ove vrednosti (maksimum je zabeležen za uzorak goriva GEP_{1,2-0,5}). Pogrešno bi bilo ovo tumačiti da veći sadržaj bonding agensa vodi ka smanjenju gustine umreženosti polimerne mreže goriva. Ovo može ukazivati da značajan broj segmenata lanaca polimerne mreže (uzoraka GEP_{1,2-0,5} i GEP_{DGH-1,2-0,5}) ne učestvuju u glavnom relaksacionom prelazu.

U cilju kvantifikovanja promena svojstava sa dodatkom određenog udela vezujućeg agensa, praćene su pojedine karakteristične vrednosti (Tabela 4.8), odnosno karakteristične tačke na $G'-T$, $G''-T$ i $\text{tg}(\delta)-T$ krivama dobijenih DMTA, prema Slici 4.18.

Tabela 4.8. Vrednosti $\text{tg}(\delta)_{\text{max}}$ i T_g određene na osnovu zavisnosti G'' , G' , $\text{tg}(\delta)$ kao i DSC dijagrama

| Uzorak | T_g^1 [°C] | | | | T_g^2 [°C] | $\text{tg}(\delta)_{\text{max}1}$ | $\text{tg}(\delta)_{\text{max}2}$ | W_1 [°C] | W_2 [°C] |
|-----------------------------|--------------|-------|---------------------|-------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|------------|
| | G'' | G' | $\text{tg}(\delta)$ | DSC | | | | | |
| VLX _{1,2-00} | -57,9 | -64,3 | -48,7 | -62,4 | – | 0,76 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,1} | -59,8 | -66,3 | -47,5 | -62,0 | – | 0,57 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,2} | -57,9 | -64,2 | -48,5 | -60,5 | – | 0,83 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,3} | -56,5 | -62,2 | -47,9 | -62,8 | – | 0,85 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,4} | -57,0 | -63,9 | -49,4 | -63,6 | – | 0,79 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,5} | -57,4 | -64,4 | -48,9 | -63,0 | – | 0,60 | – | – | – |
| GEP _{1,2-00} | -67,8 | -74,9 | -60,0 | -76,1 | 5,3 | 0,33 | 0,56 | 15,41 | 100,4 |
| GEP _{1,2-0,25} | -66,7 | -73,2 | -60,9 | -76,4 | -0,3 | 0,34 | 0,40 | 15,41 | 58,01 |
| GEP _{1,2-0,5} | -67,0 | -73,2 | -60,3 | -75,6 | 1,6 | 0,43 | 0,47 | 16,52 | 33,36 |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | -66,2 | -69,8 | -62,2 | -75,7 | -1,7 | 0,32 | 0,48 | 15,86 | 45,01 |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | -67,1 | -73,1 | -60,2 | -77,6 | 1,1 | 0,47 | 0,46 | 17,33 | 40,45 |
| GLX _{1,5-00} | -71,3 | -76,1 | -63,3 | – | -0,6 | 0,58 | 0,34 | 14,44 | 42,76 |
| GLX _{1,5-0,1} | -71,4 | -77,0 | -64,2 | – | 6,7 | 0,54 | 0,32 | 17,49 | 50,90 |
| GLX _{1,2-00} | -65,8 | -73,0 | -59,1 | -76,2 | 16,3 | 0,39 | 0,39 | 16,86 | 63,40 |
| GLX _{1,2-0,1} | -66,2 | -74,7 | -60,3 | -75,5 | 11,0 | 0,35 | 0,42 | 15,50 | 50,60 |
| GLX _{1,2-0,2} | -65,8 | -71,6 | -58,8 | -75,8 | 9,8 | 0,46 | 0,38 | 18,05 | 47,50 |
| GLX _{1,2-0,3} | -65,8 | -72,4 | -59,4 | -75,6 | 11,0 | 0,33 | 0,41 | 17,77 | 41,40 |
| GLX _{1,2-0,4} | -68,2 | -73,0 | -60,9 | -75,6 | 28,9 | 0,37 | 0,35 | 18,09 | 56,43 |
| GLX _{1,2-0,5} | -67,3 | -74,1 | -59,2 | -75,7 | 19,5 | 0,30 | 0,34 | 18,50 | 52,58 |

Temperatura ostakljivanja ispitivanih uzoraka veziva i goriva, T_g^1 , određivana je kao maksimum pika na dijagramu zavisnosti tangensa ugla gubitaka od temperature. Šta zapravo predstavlja temperatura stakastog prelaza ili temperatura ostakljivanja? Postoje različita tumačenja i, shodno tome, argumenti koji idu u prilog ovim tumačenjima.

Temperatura ostakljivanja, prema određenoj grupi autora, predstavlja maksimum na krivoj temperaturene zavisnosti modula izgubljene energije, G'' . Ako za temperaturu ostakljivanja uzimamo ovu vrednost, ona je karakteristika elastomerne matrice koja se već nalazi u

staklastom stanju, što znači da je slobodna zapremina većih segmenata polimernih lanaca elastomera ionako mala, tako da su kooperativni pokreti ovih segmenata onemogućeni. Pokreti većih segmenata polimernih lanaca elastomerne matrice pod dejstvom opterećenja odgovorni su za ponašanje, tj. odziv materijala: krt ili žilav. Ako su kooperativni pokreti ovih segmenata zamrznuti, materijal se ponaša krto.

Sa ovog stanovišta, proglašavanje temperature pri kojoj kriva temperaturene zavisnosti modula izgubljene energije, G'' dostiže maksimum za temperaturu ostakljivanja je opravdano jer se materijal u suštini već nalazi u staklastom stanju u odnosu na mogućnost kooperativnih pokreta segmenata polimerne mreže.

Drugi način za određivanje temperature ostakljivanja predstavlja proglašavanje temperature pri kojoj kriva temperaturene zavisnosti tangensa ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)$ dostiže maksimum. Pri maksimalnom intenzitetu $\text{tg}(\delta)$, proces kooperativnih pokreta polimerne mreže iz staklastog u gumoliko stanje i obrnuto nalazi se na maksimumu⁶¹.

Stoga, da bi karakterisali prelaz između ova dva stanja, neophodno je da se temperatura koja odgovara maksimumu na krivoj temperaturene zavisnosti $\text{tg}(\delta)$ proglasi za temperaturu ostakljivanja.

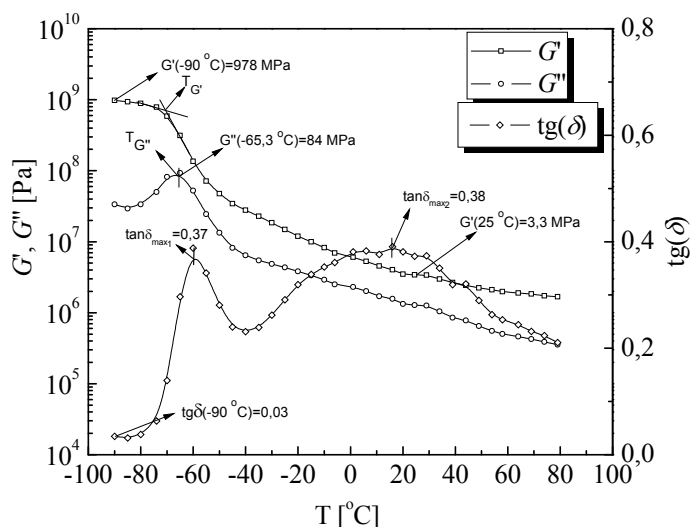
Parametar $\text{tg}(\delta)$, dosta je osetljiviji parametar, u odnosu na G'' , u prikazivanju različitih temperaturnih oblasti koje karakterišu kooperativni pokreti segmenata polimerne mreže, a u svrhu promene iz energetski u entropijski elastično stanje. U slučaju HTPB pretpolimera, uočavaju se dva maksimuma na krivoj temperaturene zavisnosti $\text{tg}(\delta)$. Oba su izuzetno važna za poznavanje svojstava materijala i ponašanje materijala pri opterećenju⁶¹.

Izuzetno visoke vrednosti gustine umreženosti pomeraju oblast ostakljivanja ka višim temperaturama. Brojne studije pokazale su da ograničena pokretljivost kao i heterogenost sistema raste sa prisustvom mesta umreženja unutar polimerne mreže¹⁰⁵. Porast umreženosti vodi ka smanjenju broja mogućih kooperativnih pokreta segmenata polimerne mreže, tj. njihove konformacione slobode, što rezultuje oblastima ograničene pokretljivosti oko mesta umreženja. Veoma je značajno razmotriti uticaj gustine umreženosti na položaj temperature ostakljivanja. Približne vrednosti T_g ispitivanih uzoraka, bez obzira na metod određivanja, ukazuju, da su udaljenosti između mesta umreženja unutar polimerne mreže takve, da ograničenja uzrokovana prisustvom vezujućeg agensa tokom procesa

umrežavanja, ne doprinose razlikama u vrednosti T_g . Drugim rečima, kooperativni pokreti segmenata polimerne mreže koji se odnose na glavni relaksacioni prelaz se odvijaju na takav način, da je vreme relaksacije minimalno uslovljeno osnovnim strukturnim promenama uzrokovanim dodatkom TEIC. Temperature ostakljivanja, određene DSC metodom, značajno su niže u odnosu na vrednosti određene dinamičko-mehaničkim merenjima. Za temperaturu ostakljivanja primenom metode DSC uzima se temperatura koja odgovara polovini visine koraka promene toplotnog kapaciteta, c_p (toplotni kapacitet raste u oblasti prelaza iz energetski elastičnog u entropijski elastično stanje). Razlog je "statičko" određivanje ove vrednosti. Ovo podrazumeva odsustvo mehaničke deformacije uzorka, pa je i promena zapremine termičkim širenjem zanemarljiva. Povećanje brzine deformacije vodi ka pseudo povećanju krutosti efektom inercije unutar materijala. Kao rezultat, oblast prelaza se pomera ka višim temperaturama⁵⁹. Povećanje brzine deformacije znači da materijal ima manje vremena da odgovori na primenjeni napon, tj. da molekulske grupe zauzmu ravnotežni položaj i orijentaciju. Ukoliko se ovo posmatra u oblasti nižih temperatura, energetski elastično ponašanje se duže zadržava kako brzina deformacije raste. Stoga, vrednosti temperature ostakljivanja određene DSC metodom odgovaraju određivanju ovih vrednosti u uslovima veoma malih brzina deformacija. U slučaju prinudnih oscilacija, ovo znači da odgovaraju veoma niskim frekvencijama deformacije⁹⁹.

4.8.4. Temperaturne zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112

Temperaturne zavisnosti modula sačuvane energije, G' , modula izgubljene energije, G'' , i tangensa ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)$, referentnog uzorka goriva na bazi LX 112, GLX_{1,2-00} prikazane su na Slici 4.20.



Slika 4.20. Karakteristične vrednosti reoloških parametara referentnog uzorka GLX_{1,2-00} prikazane na termogramu DMTA ($\omega = 6,28 \text{ rads}^{-1} = 1 \text{ Hz}$)

Iz DMA termograma referentnog uzorka goriva GLX_{1,2-00} (Slika 4.20), uočava se da G' ima gotovo konstantnu i najvišu vrednost u staklastom području (od -90 °C do -80 °C) gde ova vrednost dostiže maksimum ($G'_{(-90 \text{ °C})} = 978 \text{ MPa}$).

Zagrevanjem uzorka, vrednost G' značajno opada. Najizrazitiji pad zabeležen je u području staklastog prelaza ($-70 \text{ °C} < T_g < -40 \text{ °C}$). Prelaskom iz staklastog u gumoliko stanje ova vrednost smanjuje se od 978 MPa na -90 °C , do 27 MPa na -40 °C , odnosno za oko 35 puta. Prisustvo AP kao punioca za ojačavanje uzrokuje dvostepeni karakter krive zavisnosti G' , što ukazuje na dva odvojena relaksaciona procesa. Pojava ogoljavanja čestica zabežena je i na krivoj temperaturne zavisnosti G' referentnog uzorka GLX_{1,2-00}, gde promena vrednosti G' u temperaturnom opsegu od 25 °C do 55 °C iznosi oko 40%.

Posmatrajući krivu G'' uočava se prelaz iz staklastog u gumoliko stanje u širokom temperaturnom intervalu od -75 °C do -50 °C . Za uzorak GLX_{1,2-00} iznosi $T_g = -59,1 \text{ °C}$.

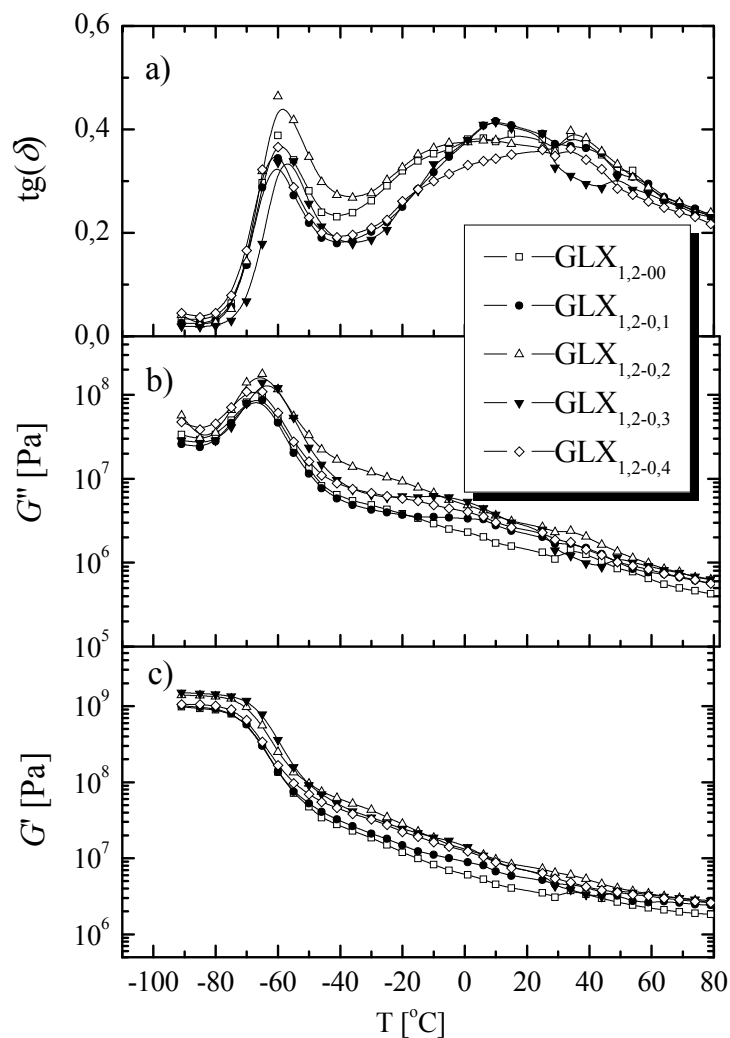
Interesantno je uočiti udeo viskozne komponente za određeno temperaturno područje referentnog uzorka goriva GLX_{1,2-00}. Na temperaturama ispod T_g , udeo viskozne komponente u ponašanju ovog uzorka je manje od 3%, u oblasti T_g iznosi oko 30%, dok u

temperaturnom intervalu moguće upotrebe goriva (od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) ovaj udeo iznosi od 40 do 50%.

Na krivoj temperaturne zavisnosti $\text{tg}(\delta)$, kao i kod uzorka goriva na bazi CTBN–EPON 812, uočava se prisustvo dva maksimuma. Relaksacioni proces zabeležen u oblasti T_g^1 odgovara relaksaciji, koja podrazumeva početak kooperativnih pokreta mekih segmenata polimerne mreže. Ove segmente čini slabo polarni, pokretljivi deo polibutadienskog veziva (dužine 50-60 C atoma).

Uočava se i drugi relaksacioni proces, dosta izraženiji, zabeležen u temperaturnom intervalu od $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperaturni interval ovog relaksacionog procesa u daljem tekstu je označen kao T_g^2 . Uočen relaksacioni proces, za razliku od prethodnog koji se odnosi na relaksaciju osnovnog lanca pretpolimera, odnosi se na oblast ograničene pokretljivosti polimernih lanaca. Ovo ograničenje je uzrokovano postojanjem kako krutih segmenata polimerne mreže tako i interakcijom čestica AP i segmenata nastale polimerne mreže. Segmenti polimerne mreže čiji je relaksacioni prelaz zabeležen u oblasti T_g^2 , nastaju reakcijama karboksi funkcionalne grupe pretpolimera i epoksi funkcionalne grupe umreživača, odnosno vezujućeg agensa. Reakcije u kojima nastaju sekundarne hidroksilne grupe verovatno formiraju krute segmente, što potvrđuje pojavljivanje više pikova različitih vrednosti na krivoj temperaturne zavisnosti $\text{tg}(\delta)$ u temperaturnom intervalu iznad $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kruti polarni segmenti se mogu dalje grupisati prema različitom stepenu uređenosti i veličine-domene. Tako formirani domeni predstavljaju fizička mesta umreženja. Ovi segmenti, s obzirom na visoke vrednosti $\text{tg}(\delta)$, imaju veliku gustinu, izraženu polarnost, pa su iz ovih razloga kruti na sobnoj temperaturi. Takođe, postojanje vodoničnih veza između AP i segmenata polimerne mreže utiče na širinu i intenzitet temperaturnog intervala ovog relaksacionog procesa, označenog kao W_2 , koji za uzorak goriva GLX_{1,2-00} iznosi oko $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zabeleženim relaksacionim procesima odgovaraju maksimalne vrednosti $\text{tg}(\delta)_{\text{max1}}=0,39$ odnosno $\text{tg}(\delta)_{\text{max2}}=0,39$, respektivno.

Na Slici 4.21 prikazane su temperaturne zavisnosti a) modula sačuvane energije (G'), b) modula izgubljene energije (G'') i c) tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$ uzoraka ispitivanih uzoraka goriva na bazi LX 112 koja sadrže vezujući agens TEIC.



Slika 4.21. Temperaturne zavisnosti a) modula sačuvane energije (G'), b) modula izgubljene energije (G'') i c) tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$ referentnog uzorka goriva $\text{GLX}_{1,2-00}$ kao i uzorka goriva koja sadrže TEIC

Iz DMA termograma ispitivanih uzoraka goriva mogu se izdvojiti tri karakteristične oblasti:

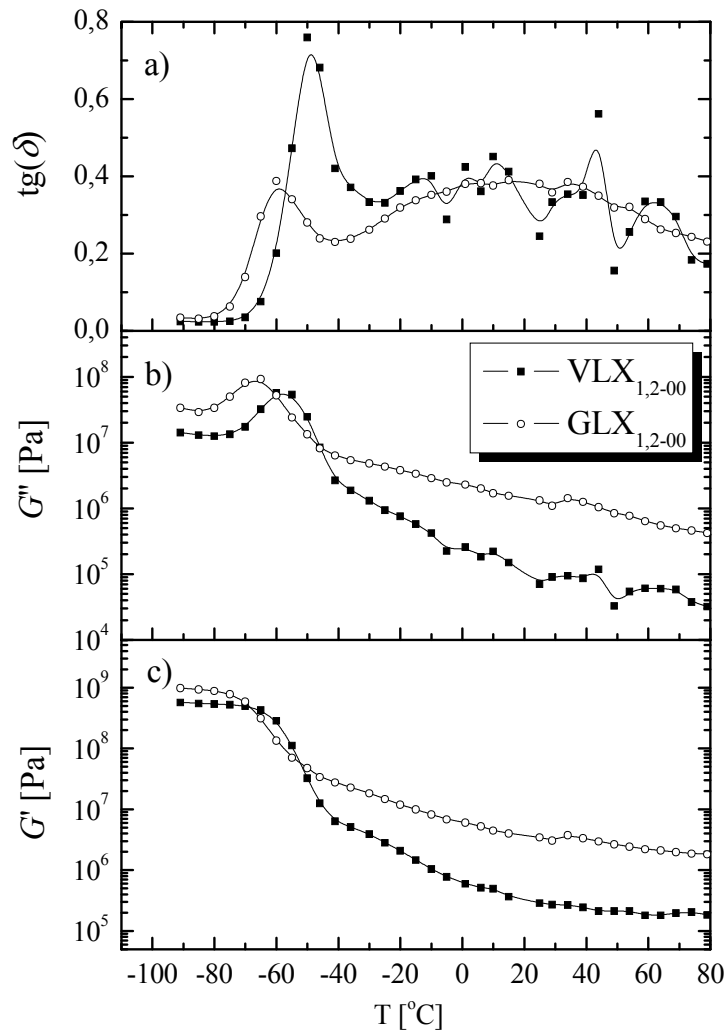
- Oblast ispod T_g ($T < -75$ °C), tj. oblast staklastog stanja. U ovoj oblasti G' ima najveću, dok $\text{tg}(\delta)$ ima najmanju vrednost, što je rezultat gotovo zanemarljive pokretljivosti kinetičkih jedinica u uzorku goriva. Vrednost G' znatno je veća od

vrednosti G'' u ovoj oblasti, te se tokom periodičnog deformisanja mnogo više energije sačuva nego što se izgubi.

- Oblast između T_g i temperature prelaska iz staklastog u gumoliko stanje ($-75\text{ °C} < T_g < -50\text{ °C}$), tj. oblast prelaznog stanja, koju karakteriše početak kretanja pojedinih kinetičkih jedinica lanaca makromolekula. Usled porasta pokretljivosti ovih jedinica, u ovoj oblasti dolazi do pada vrednosti G' te porasta vrednosti $\text{tg}\delta$, dok vrednost G'' postiže maksimum.
- Oblast iznad temperature prelaska u gumoliko stanje ($T > -50\text{ °C}$), tj. oblast gumolikog stanja. S praktičnog stajališta upravo je to oblast od najvećeg interesa jer se poklapa sa područjem temperatura moguće upotrebe KRG.

4.8.5. Poredjenje temperaturnih zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka GVK i KRG

Na Slici 4.22. prikazane su temperaturne zavisnosti modula sačuvane energije, G' , modula izgubljene energije, G'' , i tangensa ugla gubitaka, $\text{tg}(\delta)$ referentnog uzorka KRG, GLX_{1,2-00} i odgovarajućeg uzorka GVK, VLX_{1,2-00}.



Slika 4.22. Temperaturne zavisnosti a) tangensa ugla gubitaka $\text{tg}(\delta)$, b) modula izgubljene energije (G'') i c) modula sačuvane energije (G') referentnog uzorka goriva i odgovarajućeg uzorka veziva, $\text{GLX}_{1,2-00}$ i $\text{VLX}_{1,2-00}$, respektivno

Uočava se da je za svaku ispitivanu temperaturu vrednost modula sačuvane energije uzorka $\text{GLX}_{1,2-00}$ viša od odgovarajuće vrednosti uzorka $\text{VLX}_{1,2-00}$. Razlog ovakvom ponašanju jeste prisustvo čvrstih čestica amonijum–perhlorata. Sa povećanjem temperature (između $T = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) krive zavisnosti G' uzorka veziva pokazuju dvostepeni karakter, koji ukazuje na dva različita relaksaciona procesa. Temperaturne zavisnosti krive G' uzoraka

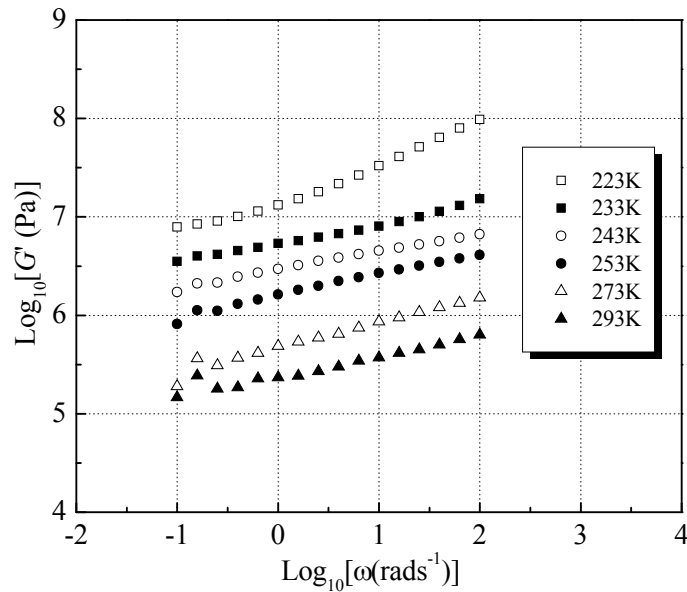
KRG slične su ovim zavisnostima. Stoga, dva različita relaksaciona procesa, uočena kod ispitivanih uzoraka KRG, ne mogu se pripisati samo uticaju čvrstih čestica oksidatora na kooperativne pokrete segmenata polimerne mreže. Formiranje krutih segmenata unutar polimerne mreže može objasniti postojanje relaksacionog procesa na višim temperaturama kod ispitivanih uzoraka GVK. Relaksacioni proces koji se odnosi na oblast ostakljivanja karakteriše viša vrednost $\text{tg}(\delta)_{\text{max1}}$ za uzorak GVK u odnosu na isti mehanizam u okviru KRG. Sniženje vrednosti $\text{tg}(\delta)$ posledica je formiranja umreženije, kruće trodimenzionalne polimerne mreže, dok povećanje ove vrednosti karakteriše povećana makromolekulska pokretljivost, koja može biti uzrokovana kidanjem (skraćanjem) makromolekulskih lanaca i/ili procesom ogoljavanja između čestica punioca i polimerne matrice. Smanjenje ovog intenziteta uzrokovano je prisustvom oksidatora u uzorku goriva. Kao posledica, dolazi do uspostavljanja vodoničnih veza između čestica oksidatora i polimerne matrice⁴⁸.

Veoma je značajno uočiti pomeranje temperaturne oblasti ostakljivanja uzoraka KRG ka nižim vrednostima u odnosu na uzorak GVK. Temperaturna oblast glavnog relaksacionog procesa je pomerena ka nižim temperaturama u uzorku KRG. Ista pojava se uočava posmatrajući temperaturne zavisnosti i ostalih dinamičkih reoloških veličina, G' i G'' . Ovakvi rezultati nisu u skladu sa literaturnim navodima koji se odnose na kompozitna raketna goriva na bazi HTPB kao pretpolimera i IPDI kao umrežavajućeg agensa⁴⁶. Moguće objašnjenje je da prisustvo amonijum-perhlorata kao oksidatora značajno utiče na reakcije procesa umrežavanja u okviru goriva. Prisustvo amonijum-perhlorata izaziva sporedne reakcije u kojima učestvuje i umrežavajući agens, što za posledicu ima formiranje nekompletne polimerne mreže.

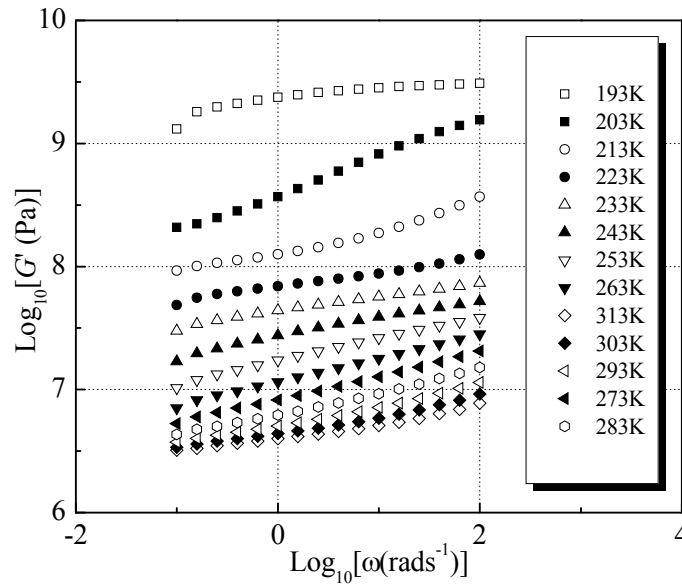
4.8.6. Frekvencione zavisnosti dinamičkih reoloških veličina uzoraka GVK i KRG

Od trenutka proizvodnje pa do trenutka eksploatacije (aktiviranja) raketni motor je izložen dejstvu mnogobrojnih opterećenja koja uzrokuju različita naprezanja u pogonskom punjenju i utiču na promene reoloških karakteristika raketnog goriva, što ima za posledicu smanjenje pouzdanosti sistema u celini. Smatra se da je najkritičnija faza rada raketnog motora faza pripaljivanja⁵⁴. Tom prilikom raketno gorivo izloženo je deformaciji velike brzine, reda veličine $1-6 \text{ ms}^{-1}$, što odgovara brzini periodične deformacije $628-3140 \text{ rads}^{-1}$.

Ovako velike brzine deformacije veoma teško se postižu u realnim uslovima ispitivanja. Dinamičko-mehaničkim merenjima pri malim deformacijama moguće je dobiti informacije o ponašanju materijala i pri tako velikim brzinama deformacije. Frekvenciona zavisnost reoloških parametara na izabranoj konstantnoj (referentnoj) temperaturi, predstavlja osnovu za detaljniju analizu ponašanja ispitivanih uzoraka GVK u svim oblastima viskoelastičnog ponašanja. Izmerene frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije pri smicanju uzoraka veziva i goriva, VLX_{1,2-00} i GLX_{1,5-00}, respektivno, na različitim temperaturama ispitivanja prikazane su na Slikama 4.23 i 4.24.



Slika 4.23. Frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije pri smicanju uzorka VLX_{1,2-00} na različitim temperaturama ispitivanja



Slika 4.24. Frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije pri smicanju uzorka GLX_{1,5-00} na različitim temperaturama ispitivanja

Vrednosti modula sačuvane energije rastu sa porastom frekvencije (smanjenjem temperature), sugerišući da je moguće izvršiti superponiranje podataka principom temperaturno-vremenske superpozicije.

Formiranje zbirne krive dinamičkih reoloških veličina

Na osnovu vrednosti G' , eksperimentalno određenih na različitim temperaturama, konstruisana je jedinstvena izotermna zbirna (master) kriva, koja prekriva znatno širi interval frekvencija u odnosu na onaj u kome je vršeno merenje. Korišćenjem zavisnosti date jednačinom:

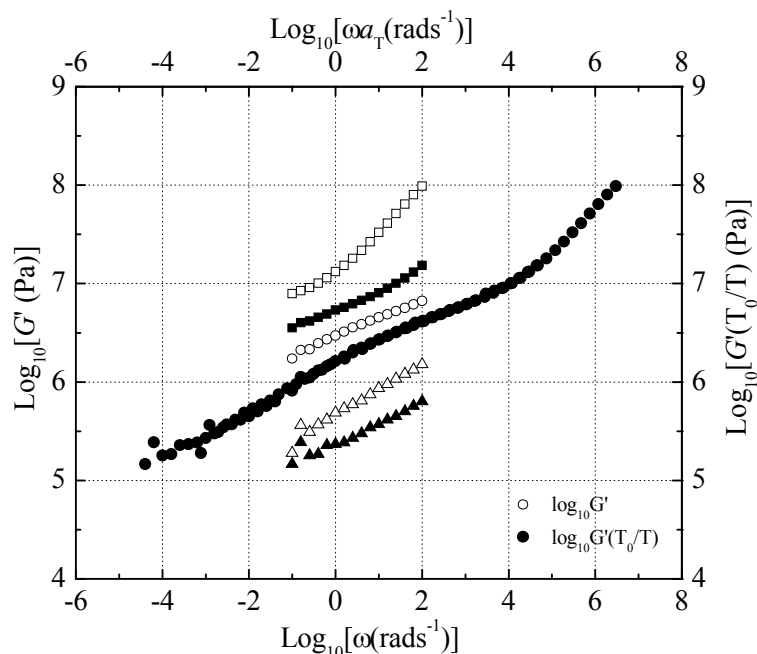
$$G'_o = \frac{G' T_o \rho_o}{T \rho} = f(\omega a_T) \quad (4.11)$$

pojedinačne krive prikazane na Slikama 4.13 i 4.14 pomeraju se duž osa $\log G'$ i $\log \omega$ dok se ne prelope u jedinstvenu zbirnu krivu na izabranoj referentnoj temperaturi T_o . Rastojanje za koje svaka kriva mora da se pomeri da bi se realizovalo zadovoljavajuće preklapanje rezultata naziva se faktor pomeraja, označava se sa a_T , gde indeks "T" označava njegovu temperaturnu zavisnost. Vrednost logaritma a_T je nula za referentnu temperaturu,

T_0 , pozitivna za temperature iznad i negativna za temperature ispod T_0 . Faktor pomeraja definisan je jednačinom:

$$a_T(T) = \frac{G' T_0 \rho_0}{G'_0 T \rho} \quad (4.12)$$

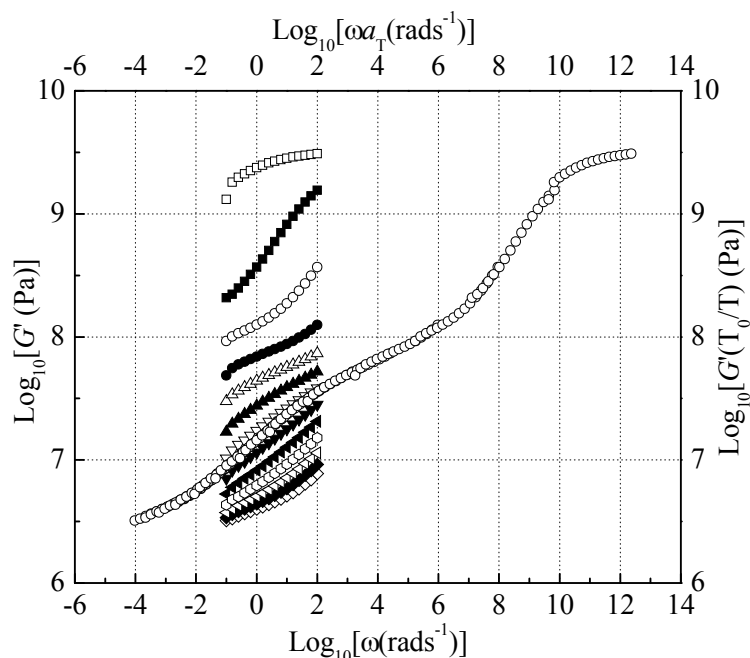
gde je: ρ - gustina na temperaturi ispitivanja T i ρ_0 - gustina na referentnoj temperaturi T_0 . Korekcija promene gustine je veoma mala i u najvećem broju slučajeva se zanemaruje, što je učinjeno i u ovom radu. Rezultat navedenog postupka "redukovanja" za ispitivane uzorke veziva i goriva, VLX_{1,2-00} i GLX_{1,5-00}, respektivno, prikazan je na Slikama 4.25 i 4.26, koje sadrže krive dobijene eksperimentalnim merenjima na različitim temperaturama, kao i rezultujuće zbirne krive za referentnu temperaturu $T_0 = -20$ °C, ali sa novim koordinatama dobijenim nakon uvođenja faktora pomeraja, a_T .



Slika 4.25. Frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije uzorka veziva VLX_{1,2-00} na različitim temperaturama ispitivanja i odgovarajuća zbirna kriva na $T_0 = -20$ °C nakon uvođenja faktora pomeraja

Kao što može da se vidi na Slici 4.25, frekvencioni opseg od tri logaritamske dekade, u kome su vršena eksperimentalna merenja uzorka veziva, opisanim postupkom proširen je

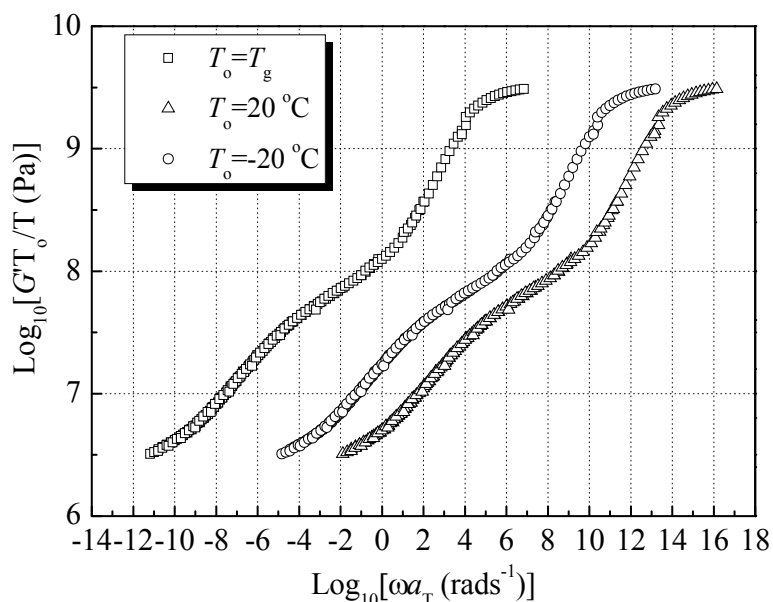
na skoro 11, dok je kod ispitivanih uzoraka goriva frekvencijski opseg proširen na 16 logaritamskih dekada (Slika 4.26).



Slika 4.26. Frekvencijske zavisnosti modula sačuvane energije uzorka goriva $GLX_{1,5-00}$ na različitim temperaturama ispitivanja i odgovarajuća zbirna kriva na $T_0 = -20$ °C nakon uvođenja faktora pomeraja

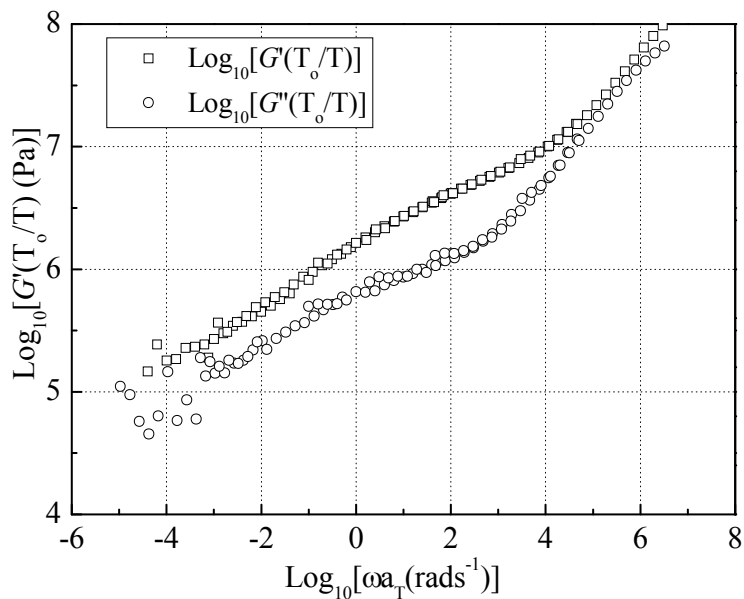
Vrednosti neophodne za realizovanje zadovoljavajućeg preklapanja eksperimentalnih rezultata sa jedinstvenom zbirnom krivom dobijene su korišćenjem računarskog programa CFS ver. 1.3 autora Marine Gergesove¹⁰⁶. U praksi, odabir referentne temperature treba vršiti tako da se ona nalazi u sredini temperaturnog opsega, a da se podaci dobijeni na ostalim temperaturama superponiraju na ovu temperaturu⁶⁸. Takođe, temperatura $T_0 = -20$ °C, sadržana je u merenjima temperaturne zavisnosti reoloških veličina svih ispitanih uzoraka veziva i goriva⁹⁶. Pojedini autori navode da regresiona kriva WLF jednačine ima potpuno isti oblik za veliki broj materijala ($C_1=8,86$ i $C_2=101,6$) pod uslovom da se na pogodan način izvrši odabir referentne temperature, obično u području oko 50 °C iznad temperature ostakljivanja T_g . Svakako, izbor referentne temperature utiče na položaj zbirne krive, ali ne i na njen oblik (Slika 4.27). Zbirna kriva nastala redukovanjem vrednosti G' na višu referentnu temperaturu ($T_0 = -20$ °C i $T_0 = 20$ °C), pomerena je ka višim frekvencijama.

Ipak, nezavisno od izabrane referentne temperature, zbirne krive frekvencione zavisnosti G' redukovane na $T_0 = -20$ °C i $T_0 = 20$ °C pokrivaju vrednosti brzine deformacije koje odgovaraju, kako uslovima pripaljivanja ($\omega \sim 10^2$ rads⁻¹) tako i uslovima skladištenja ($\omega \sim 10^{-5}$ rads⁻¹). Redukovanjem na referentnu temperaturu $T_0 = 20$ °C, zbirna kriva frekvencione zavisnosti G' ne pokriva vrednosti brzine deformacije koje odgovaraju uslovima skladištenja kompozitnog raketnog goriva ($\omega \sim 10^{-5}$ rads⁻¹).

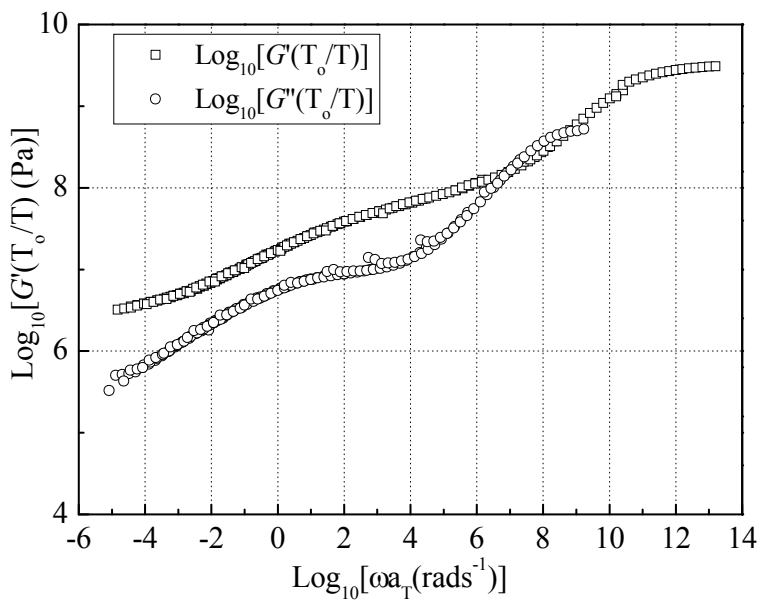


Slika 4.27. Uticaj izbora referentne temperature na oblik i položaj zbirne krive modula sačuvane energije za uzorak goriva GLX_{1,5-00}

U cilju poređenja dobijenih eksperimentalnih rezultata, na Slikama 4.28 i 4.29 paralelno su prikazane zbirne krive frekvencione zavisnosti G' i G'' uzoraka veziva i goriva, VLX_{1,2-00} i GLX_{1,5-00} na $T_0 = -20$ °C.



Slika 4.28. Zbirne krive frekvencione zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije uzorka veziva VLX_{1,2-00} redukovane na $T_0 = -20$ °C



Slika 4.29. Zbirne krive frekvencione zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije uzorka goriva GLX_{1,5-00} redukovane na $T_0 = -20$ °C

Na Slikama 4.28 i 4.29 uočava se nekoliko značajnih podataka koje se odnose na viskoelastični odziv ispitivanih uzoraka. Na niskim temperaturama (visokim frekvencijama) vrednosti G' i G'' su približno jednake, a njihov nagib je maksimalan. Ova temperaturna oblast viskoelastičnog spektra se naziva i prelazna oblast, ukazujući na prelaz materijala iz mekog elastomernog u čvrsto staklasto stanje. Brzina deformacije materijala tokom faze pripaljivanja raketnog motora odgovara uslovima prelazne oblasti. Pri višim temperaturama (niskim frekvencijama) vrednost G'' progresivno opada u odnosu na vrednost G' , da bi zatim vrednosti ovih veličina našle u okviru oblasti gumolikog platoa. Uslovi koji izazivaju naprezanja unutar materijala tokom perioda skladištenja raketnog motora odgovaraju uslovima u okviru oblasti gumolikog platoa. U celom opsegu ispitivanja, za istu frekvenciju, vrednost G' veća je od G'' .

Određivanje konstanti WLF jednačine

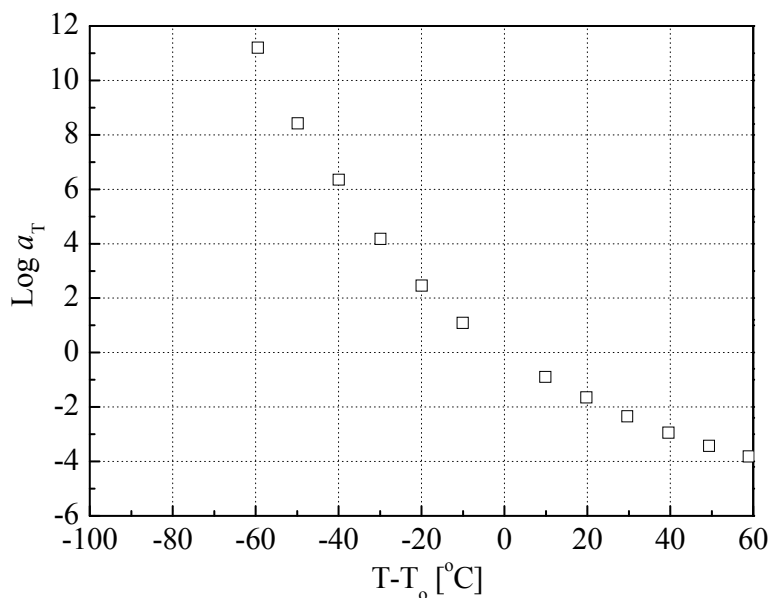
U standardnom postupku redukovanja modula sačuvane energije, G' , i modula izgubljene energije, G'' , u cilju dobijanja zbirnih krivih za sve ispitivane uzorke veziva i goriva, za svaku temperaturu na kojoj je izvršeno merenje ovih veličina, dobijena je vrednost faktora pomeraja, a_T , pomoću koje je izvršena zadovoljavajuća superpozicija eksperimentalnih podataka u jedinstvenu krivu. Vrednosti $\log a_T$ na različitim temperaturama za sve ispitivane uzorke veziva i goriva date su Tabelama u Prilogu. Osnovni kriterijumi za primenu metode redukovanja promenljivih su⁵⁶:

- da postoji egzaktno slaganje susednih krivih,
- da temperaturna zavisnost faktora pomeraja a_T mora da poseduje logičnu formu u saglasnosti sa iskustvom,
- da iste vrednosti a_T treba da superponiraju sve reološke funkcije.

Na Slikama 4.23 i 4.24 uočava se da je ispunjen osnovni kriterijum za primenu metode redukovanja promenljivih, odnosno postignuto je egzaktno slaganje susednih krivih.

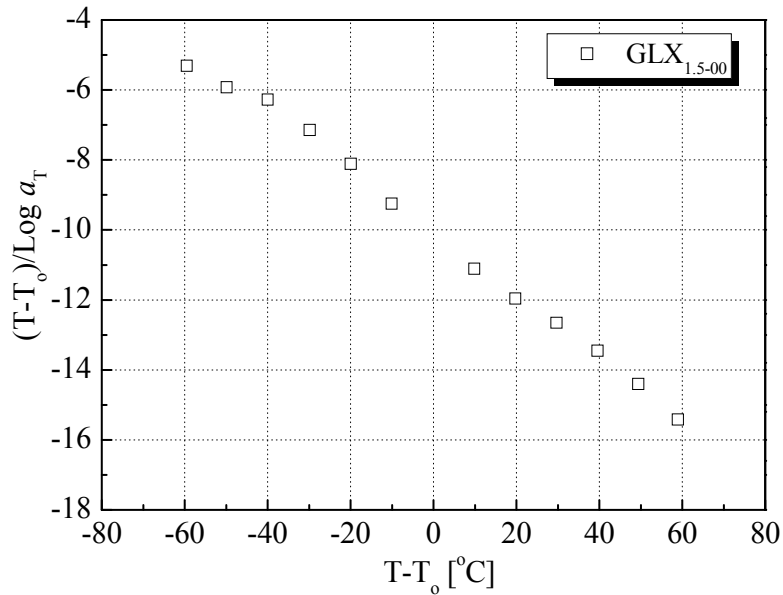
Analiza zahteva da temperaturna zavisnost faktora pomeraja a_T mora da poseduje logičan oblik u saglasnosti sa iskustvom, detaljnije će biti izvršena na nekoliko sledećih primera.

Tipičan oblik temperaturne zavisnosti $\log a_T$ za uzorak goriva GLX_{1,5-00} prikazan je na Slici 4.30.



Slika 4.30. Temperaturna zavisnost $\log a_T$ uzorka goriva $GLX_{1,5-00}$

Za isti uzorak goriva izvršena je linearizacija eksperimentalno dobijenih vrednosti a_T u skladu sa WLF jednačinom, korišćenjem njenog transformisanog oblika u kome se $(T-T_0)/\log a_T$ izražava u zavisnosti od $(T-T_0)$. Postupak primenjen na uzorku goriva $GLX_{1,5-00}$ prikazan je na Slici 4.31.



Slika 4.31. Postupak linearizovanja eksperimentalnih vrednosti faktora pomeraja u cilju izračunavanja konstanti WLF jednačine

Iz nagiba i odsečka prave formirane na osnovu linearne regresije, izračunavaju se dve empirijske konstante:

$$C_1 = -\frac{1}{s} \quad (4.13)$$

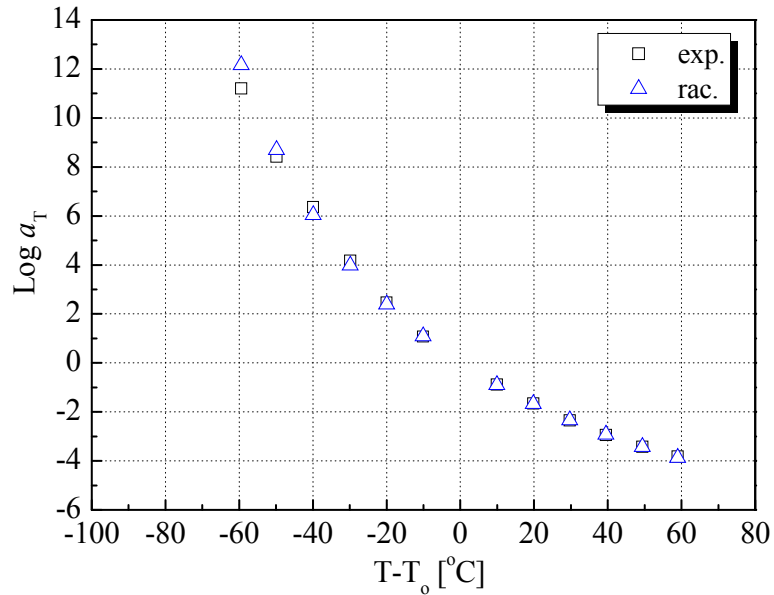
$$C_2 = \frac{i}{s} \quad (4.14)$$

Zamenom dobijenih vrednosti u jednačinu (2.26), uz napomenu da je referentna temperatura $T_0 = -20$ °C, dobija se egzaktni oblik WLF jednačine za uzorak goriva

GLX_{1,5-00}:

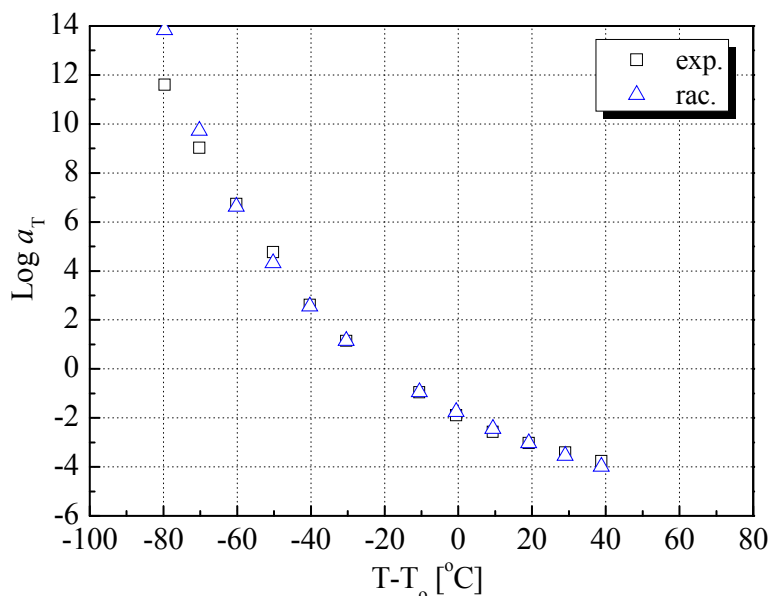
$$\log a_T = -\frac{11,42 \cdot (T + 20)}{115,26 + T - T_0} \quad (4.15)$$

Zamenom odgovarajućih apsolutnih temperatura ispitivanja u navedenu jednačinu, dobijaju se vrednosti $\log a_T$ izračunate u saglasnosti sa WLF jednačinom. Izračunate i eksperimentalne vrednosti prikazane su na Slici 4.32.



Slika 4.32. Temperaturna zavisnost vrednosti $\log a_T$ uzorka goriva $GLX_{1,5-00}$ dobijenih eksperimentalnim i računskim putem

Evidentno je skoro idealno slaganje eksperimentalnih i računskih vrednosti $\log a_T$, izuzev na temperaturi ispitivanja $T = -80$ °C, gde je zabeleženo značajnije odstupanje. Svakako, ova temperatura se nalazi ispod oblasti temperature ostakljivanja, bez obzira na parametar reološkog ponašanja čiju vrednost želimo da proglasimo za temperaturu ostakljivanja. Za razliku od prethodnog, u slučaju uzorka goriva $GEP_{1,2-00}$ značajnije odstupanje je zabeleženo već na temperaturi $T = -70$ °C, dok je ono na $T = -80$ °C izraženije (Slika 4.33).



Slika 4.33. Temperaturna zavisnost vrednosti $\log a_T$ uzorka goriva $GEP_{1,2-00}$ dobijenih eksperimentalnim i računskim putem

WLF jednačina zasnovana je na konceptu slobodne zapremine, koja na temperaturama ispod T_g ostaje nepromenjena usled zamrznute konformacione strukture polimernog lanca, pa je logično da se i donja granica temperaturnog intervala primene WLF jednačine ograniči na temperaturu ostakljivanja. Takođe, WLF teorija opisuje temperaturnu zavisnost reoloških parametara u opsegu od T_g do T_g+100 °C¹⁰⁷. Gornja granica opsega merenja iznosila je 40 °C, što predstavlja gornju graničnu temperaturu upotrebe raketnog goriva. Za ispitivana goriva, ovo znači da se gornja temperatura ispitivanja nalazi 100–120 °C iznad temperature ostakljivanja, u zavisnosti od parametra reološkog ponašanja na osnovu kog je ona određena. Ovaj kriterijum se može posmatrati kao uslov da bi se WLF jednačina sa univerzalnim vrednostima konstanti koje figurišu u njoj, mogla koristiti za različite materijale. Poznata je zavisnost faktora pomeraja od temperature za "tipično" gorivo u rasponu od –84 °C do 94 °C, što predstavlja raspon od 178 °C, ali se ne pominje bilo kakvo ograničenje¹⁰⁸. Ipak, ograničavanje intervala primene WLF jednačine na ispitivana goriva, i pored odstupanja računskih vrednosti $\log a_T$ od onih dobijenim eksperimentalnim merenjem, nije izvršeno obzirom da su najniže vrednosti temperature ostakljivanja

zabeležene posmatrajući maksimum na temperaturnoj zavisnosti modula sačuvane energije, G'' i iznosi konkretno za uzorak GEP_{1,2-00} $T_g = -74,5$ °C.

Pri upoređivanju različitih polimera, od interesa je bliže određivanje položaja i oblika prelazne oblasti na krivim frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije. U skladu sa principom ekvivalentnosti delovanja vremena i temperature, brzina deformacije (frekvencija) na datoj referentnoj temperaturi, pri kojoj prestaje mogućnost konformacionih pokreta makromolekulskih lanaca može se nazvati frekvencija ostakljivanja ω_g (analogno T_g). Po istom postupku kao pri određivanju T_g na osnovu maksimuma temperaturne zavisnosti krive $\text{tg}(\delta)$ pri datoj brzini deformacije, na osnovu maksimuma frekvencione zavisnosti krive $\text{tg}(\delta)$ na datoj temperaturi može se odrediti vrednost frekvencije ostakljivanja. Poznato je da se frekvencija ostakljivanja može odrediti na osnovu zbirnih krivih frekvencionih zavisnosti modula sačuvane energije kao vrednost na apscisi koja odgovara vrednosti $G'' = 10^8$ Pa⁵³. Obzirom da navedeni literaturni navod ima i svoju eksperimentalnu potvrdu, isti postupak je korišćen i u ovom radu⁵⁶.

Vrednosti konstanti WLF jednačine kao i materijalnih konstanti ispitivanih veziva i goriva prikazane su u Tabeli 4.9. Pri originalnom izvođenju jednačine, bazirane na konceptu slobodne zapremine, autori su predložili alternativan način predstavljanja temperaturne zavisnosti $\log a_T$ ⁹⁶. Pošli su od činjenice da je jedina karakteristična temperatura koju poseduju amorfni polimeri njihova T_g , nakon koje dolazi do povećanja slobodne zapremine sa porastom temperature. U tom slučaju, WLF jednačina dobija oblik:

$$\log a_T = \frac{-C_{1,g}(T - T_g)}{C_{2,g} + T - T_g} \quad (4.16)$$

Polimeri različitih struktura mogu da se porede na taj način, što se za svaki od njih kao referentna, izabere T_g . Tada se konstante $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ WLF jednačine za referentnu temperaturu T_g izračunavaju pomoću postojeći konstanti C_1 i C_2 i referentne temperature T_o na osnovu sledećih jednačina:

$$C_{1,g} = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_2 + T_g - T_o} \quad (4.17)$$

$$C_{2,g} = C_2 + T_g - T_o \quad (4.18)$$

gde su $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ konstante, označene kao rač., izračunate koristeći izraze (4.17) i (4.18), dok $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ predstavljaju konstante, označene kao eksper., su određene na osnovu faktora pomeraja korišćenih za superpoziciju vrednosti G' na T_g kao referentnu temperaturu. Proizvod ovih konstanti je uvek konstantan i nezavisan od temperature.

$$C_1 \cdot C_2 = C_{1,g} \cdot C_{2,g} \quad (4.19)$$

$$T_g - C_{2,g} = T_o - C_2 = T_{inf} \quad (4.20)$$

Tabela 4.9. Vrednosti WLF konstanti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ ispitivanih uzoraka veziva i goriva

| Uzorak | $C_{1,g}$ | | $C_{2,g}$ | |
|-----------------------------|-----------|---------|-----------|---------|
| | rač. | eksper. | rač. | eksper. |
| Univerzalne* | – | 17,44 | – | 51,60 |
| VLX _{1,2-00} | 16,22 | 16,69 | 83,02 | 80,66 |
| VLX _{1,2-0,1} | 16,77 | 17,48 | 86,99 | 83,43 |
| VLX _{1,2-0,2} | 14,96 | 15,24 | 83,25 | 81,69 |
| VLX _{1,2-0,3} | 15,95 | 17,24 | 81,22 | 75,16 |
| VLX _{1,2-0,4} ** | – | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,5} ** | – | – | – | – |
| GEP _{1,2-00} | 18,91 | 18,98 | 75,37 | 75,13 |
| GEP _{1,2-0,25} | 19,71 | 19,49 | 76,94 | 77,78 |
| GEP _{1,2-0,5} | 21,81 | 21,74 | 84,20 | 84,46 |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | 16,79 | 16,08 | 64,98 | 67,88 |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | 20,04 | 20,00 | 70,27 | 68,76 |
| GLX _{1,5-00} | 17,12 | 17,36 | 70,27 | 69,31 |
| GLX _{1,5-0,1} | 19,27 | 18,80 | 79,09 | 81,08 |
| GLX _{1,2-00} | 13,73 | 13,97 | 65,33 | 64,24 |
| GLX _{1,2-0,1} | 19,31 | 19,69 | 84,45 | 82,84 |
| GLX _{1,2-0,2} | 17,15 | 16,95 | 60,76 | 61,47 |
| GLX _{1,2-0,3} | 19,26 | 19,57 | 82,12 | 80,83 |
| GLX _{1,2-0,4} | 19,37 | 19,16 | 66,85 | 67,61 |
| GEP _{1,2-0,5} | 18,84 | 18,90 | 76,32 | 76,08 |

* - eksperimentalne vrednosti dobijene ispitivanjem različitih tipova polimera

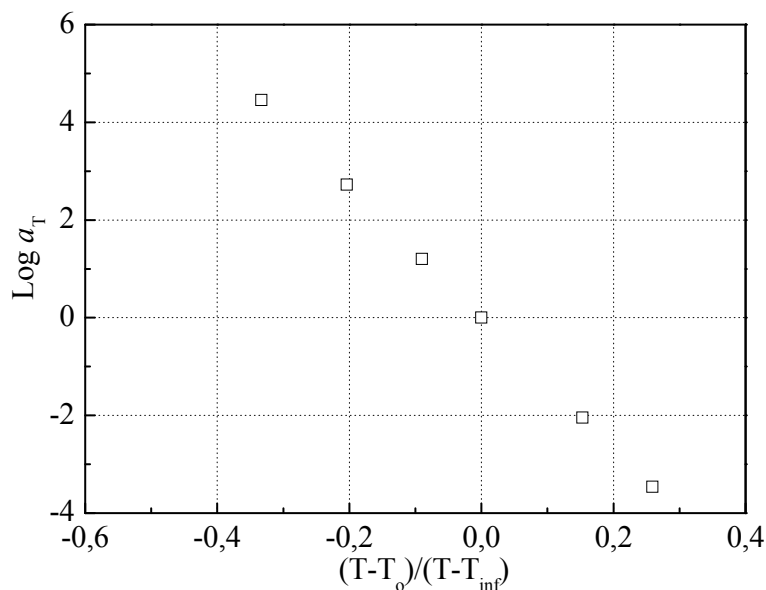
** - eksperimentalne vrednosti su odbačene zbog pojave dve temperaturne oblasti

T_{inf} je temperatura na kojoj, bez obzira na način na koji je odabrana T_o , vrednost $\log a_T$ postaje beskonačna u saglasnosti sa WLF jednačinom. Fizički posmatrano, to je temperatura na kojoj se pojavljuju kooperativni pokreti segmenata makromolekula pri

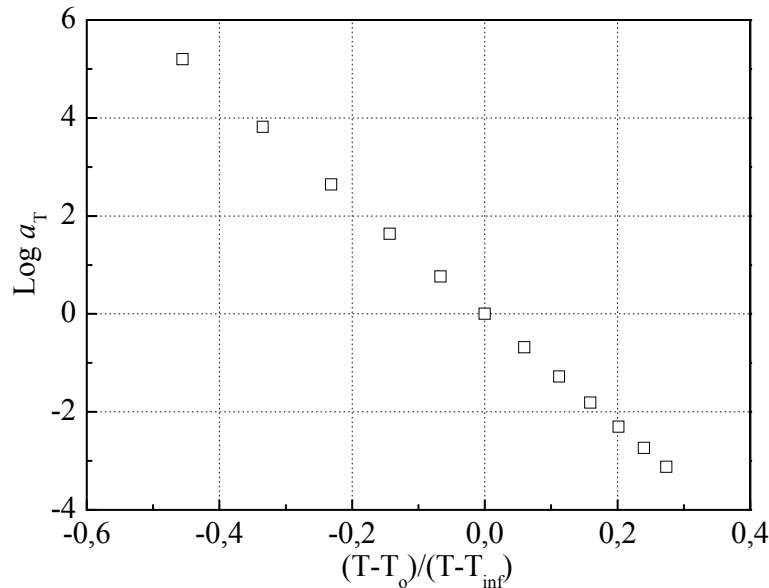
beskonačno malim frekvencijama deformacije, a koji su bili ograničeni na temperaturi ostakljivanja. Zamenom T_{inf} u WLF jednačinu, ona dobija oblik:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_o)}{T - T_{\text{inf}}} \quad (4.21)$$

tako da zavisnost $\log a_T$ od $(T - T_o)/(T - T_{\text{inf}})$ postaje linearna, ukoliko je T_{inf} korektno određena. Navedena zavisnost za uzorke VLX_{1,2-00} i GLX_{1,5-00} prikazane su na Slikama 4.34 i 4.35, a linearnom regresijom određena je vrednost konstante C_1 što je potpuno u saglasnosti sa prethodno opisanim postupkom.



Slika 4.34. Linearizovanje eksperimentalnih vrednosti faktora pomeraja prema jednačini (4.21) za uzorak VLX_{1,2-00} u cilju provere izbora vrednosti T_{inf}



Slika 4.35. Linearizovanje eksperimentalnih vrednosti faktora pomeraja prema jednačini (4.21) za uzorak GLX_{1,5-00} u cilju provere izbora vrednosti T_{inf}

Vrednosti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ WLF jednačine i T_{inf} ispitivanih uzoraka veziva i goriva date su u Tabeli 4.10.

Određivanje konstanti WLF jednačine

Molekularno značenje konstanti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ može da bude razjašnjeno prihvatanjem pretpostavke koncepta slobodne zapremine gde je temperaturna promena udela slobodne zapremine, f , definisane kao $f=v_f/v_g$, u saglasnosti sa jednačinom:

$$f = f_g (1 + \alpha_f (T - T_g)) \quad (4.22)$$

gde je: v_g - vrednost v na T_g , f_g - vrednost f na T_g a α_f - koeficijent toplotnog širenja slobodne zapremine iznad T_g .

Kako je na osnovama ovog koncepta izvedena WLF jednačina, mogu se uspostaviti sledeće relacije⁵⁹:

$$C_{1,g} = \frac{B}{2.303 \cdot f_g} \quad (4.23)$$

$$C_{2,g} = \frac{f_g}{\alpha_f} \quad (4.24)$$

Ukoliko su poznate vrednosti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ WLF jednačine, dobijaju se vrednosti f_g/B i α_f/B iz jednačina (4.23) i (4.24), respektivno. Za ispitivana uzorke veziva i goriva, izračunate vrednosti f_g/B i α_f/B prikazane su u Tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Eksperimentalne vrednosti WLF konstanti i konstanti slobodne zapremine ispitivanih uzoraka veziva i goriva

| Uzorak | C_1 | C_2 [°C] | $C_{1,g}$ | $C_{2,g}$ [°C] | T_{inf} [°C] | $f_g/B \cdot 10^{-2}$ | $\alpha_f/B \cdot 10^{-4}$ [K ⁻¹] |
|-----------------------------|-------|------------|-----------|----------------|----------------|-----------------------|---|
| univerzalne vrednosti* | – | – | 17,44 | 51,60 | – | 2,50 | 4,80 |
| VLX _{1,2-00} | 13,37 | 120,29 | 17,37 | 92,59 | –141,3 | 2,50 | 2,70 |
| VLX _{1,2-0,1} | 16,23 | 133,45 | 20,74 | 104,45 | –154,5 | 2,09 | 2,00 |
| VLX _{1,2-0,2} | 14,97 | 120,36 | 19,88 | 90,61 | –140,6 | 2,18 | 2,41 |
| VLX _{1,2-0,3} | 10,64 | 88,71 | 15,92 | 59,27 | –109,3 | 2,73 | 4,60 |
| VLX _{1,2-0,4} ** | 2,58 | 56,91 | 5,42 | 27,10 | –77,1 | 8,01 | 29,58 |
| VLX _{1,2-0,5} ** | 0,77 | 39,92 | 2,93 | 10,48 | –60,5 | 14,83 | 141,48 |
| GEP _{1,2-0,0} | 11,21 | 107,20 | 17,77 | 67,63 | –127,63 | 2,44 | 3,61 |
| GEP _{1,2-0,25} | 11,57 | 110,05 | 18,32 | 69,51 | –135,42 | 2,49 | 3,30 |
| GEP _{1,2-0,5} | 10,91 | 102,90 | 18,64 | 60,21 | –120,51 | 2,33 | 3,87 |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | 10,85 | 115,78 | 17,18 | 73,08 | –135,28 | 2,53 | 3,46 |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | 13,16 | 115,51 | 19,89 | 76,42 | –136,62 | 2,18 | 2,86 |
| GLX _{1,5-00} | 11,42 | 115,26 | 17,24 | 76,32 | –135,42 | 2,52 | 3,30 |
| GLX _{1,5-0,1} | 13,19 | 128,72 | 21,23 | 79,99 | –147,36 | 2,05 | 2,56 |
| GLX _{1,2-00} | 8,40 | 102,38 | 13,55 | 63,50 | –122,60 | 3,20 | 5,05 |
| GLX _{1,2-0,1} | 9,92 | 99,54 | 16,24 | 60,81 | –120,71 | 2,67 | 4,40 |
| GLX _{1,2-0,2} | 11,24 | 112,31 | 17,59 | 71,72 | –132,62 | 2,47 | 3,44 |
| GLX _{1,2-0,3} | 12,42 | 117,59 | 18,46 | 79,13 | –138,53 | 2,35 | 2,97 |
| GLX _{1,2-0,4} | 12,95 | 117,45 | 19,63 | 77,49 | –138,39 | 2,21 | 2,85 |
| GLX _{1,2-0,5} | 11,55 | 110,78 | 18,00 | 71,07 | –130,27 | 2,41 | 3,39 |

* - eksperimentalne vrednosti dobijene ispitivanjem različitih tipova polimera

** - zbog pojave dve temperaturne oblasti, odbačene su vrednosti dobijene na temperaturama iznad 0 °C

Značaj poznavanja viskoelastičnog spektra ispitivanih uzoraka može se sagledati kroz sledeći primer. Pretpostavimo da vezivo mora zadovoljiti zahteve prikazane u Tabeli 2.11.

Takođe, pretpostavke da srednji radni pritisak u komori raketnog motora iznosi 10 MPa (100 bar), a brzina deformacije veziva tokom procesa pripaljivanja iznosi $\omega_c=100 \text{ rad s}^{-1}$ ($\omega_c=100 \text{ s}^{-1}$), odgovaraju realnim uslovima eksploatacije. Primarno je posmatrana vrednost frekvencije ostakljivanja veziva obzirom da prisustvo punioca maskira, odnosno utiče na širinu prelazne oblasti viskoelastičnog spektra⁴⁸.

U suštini, neophodno je odrediti vrednost kritične temperature, T_c na kojoj vezivo drastično počinje da gubi svoja elastomerna svojstva u uslovima rada raketnog motora. Da bi ovo postigli, potrebno je logično pretpostaviti da u oblasti gumolikog platoa važi sledeća relacija:

$$\omega = \frac{1}{t} \quad (4.25)$$

Koristeći podatke za ispitivani uzorak veziva na bazi CTBN, VLX_{1,2-00} ($\log \omega_r = 6.5$), vrednost $\log a_T$ za traženu temperaturu T_c iznosi:

$$\log a_T = 6.5 - 2 = 4.5 \quad (4.26)$$

Jednačina 2.25 dobija sledeći oblik:

$$4.5 = \frac{-C_1(T_c - T_o)}{C_2 + T_c - T_o} \quad (4.27)$$

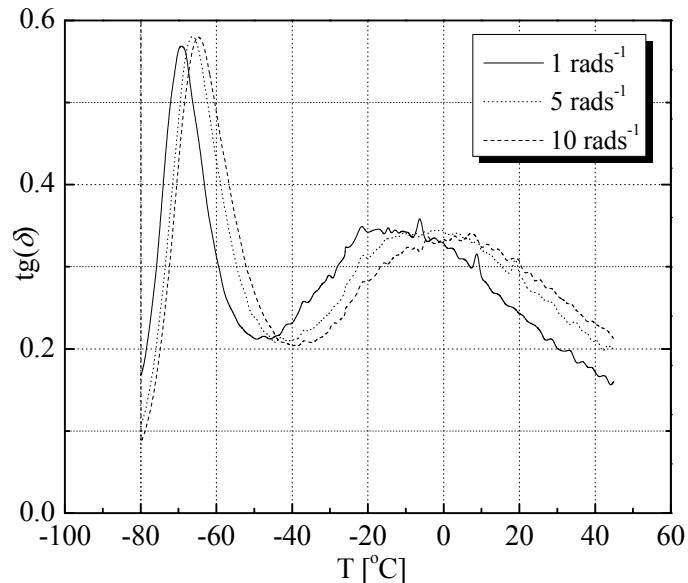
Vrednosti $C_1 = 13,37$ i $C_2 = 120,29 \text{ }^\circ\text{C}$ za $T_o = -20 \text{ }^\circ\text{C}$ uzete su iz Tabele 4.8. Rešavajući jednačinu 4.27 po jednoj nepoznatoj, dobija se vrednost $T_c = -50,29 \text{ }^\circ\text{C}$, koja predstavlja kritičnu temperaturu, tj. onu temperaturu na kojoj vezivo na bazi CTBN drastično počinje da gubi svoja elastomerna svojstva u uslovima rada raketnog motora. Dobijeni podatak jasno ukazuje zašto je jako teško sintetisati vezivo koje zadovoljava zahtev koji se odnosi na vrednost $T_c = -54 \text{ }^\circ\text{C}$, a koji ispunjava GVK na bazi HTPB³⁰. Vrednosti T_c većine sistema prepolimer/umrežavajući agens u Tabeli 2.13 je za oko $50 \text{ }^\circ\text{C}$ iznad T_g . Dobijena vrednost T_c za vezivo na bazi CTBN opravdava upotrebu ovog tipa prepolimera za izradu kompozitnog raketnog goriva. Veoma je važno napomenuti da vrednost T_c ne prati nužno vrednost T_g iako niska vrednost T_g uopšte pomera vrednosti frekvencije ostakljivanja ka višim frekvencijama, tj. nižim temperaturama.

4.8.7. Prividna energija aktivacije viskoelastične relaksacije

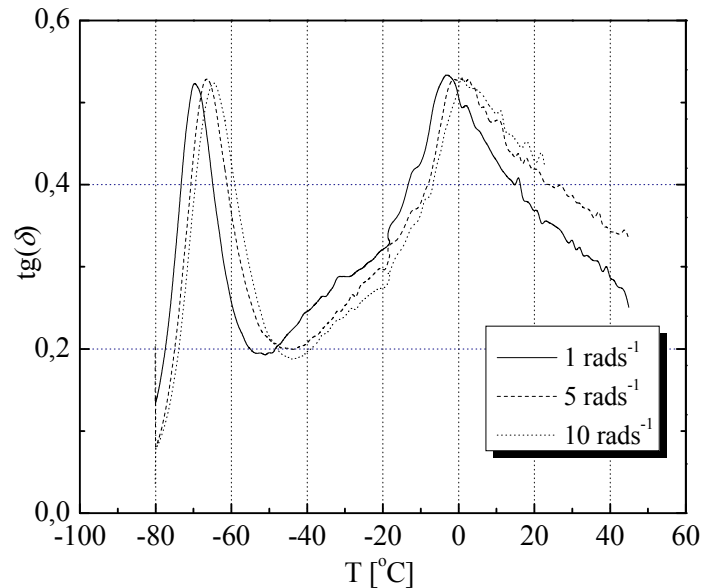
Vrednosti konstanti C_1 i C_2 WLF jednačine za ispitivane uzorke veziva i goriva prikazane su u Tabeli 4.10. Na osnovu ovih vrednosti izračunate su vrednosti prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije koristeći izraz:

$$E_a = R \left(\frac{d \ln a_T}{d(1/T)} \right) = 2.303R \left[\frac{C_1 C_2 T^2}{(C_2 + T - T_o)^2} \right] \quad (4.25)$$

U radu je korišćen i drugi način za određivanje vrednosti prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije. Vršeno je ispitivanje temperaturene zavisnosti reoloških parametara na 3 diskretne vrednosti ugaone frekvencije ($1, 5$ i 10 rads^{-1}) u temperaturnom opsegu od $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ do $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Slikama 4.36 i 4.37 prikazane su temperaturene zavisnosti na različitim ugaonim frekvencijama uzoraka goriva $\text{GLX}_{1,5-00}$ i $\text{GEP}_{1,2-0,50}$ u cilju određivanja prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije.



Slika 4.36. Temperaturene zavisnosti na različitim ugaonim frekvencijama za uzorak $\text{GLX}_{1,5-00}$ u cilju određivanja prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije. Uočava se da na višim frekvencijama ispitivanja dolazi do pomeranja temperaturnih oblasti koje karakterišu relaksacione prelaze ka višim vrednostima.

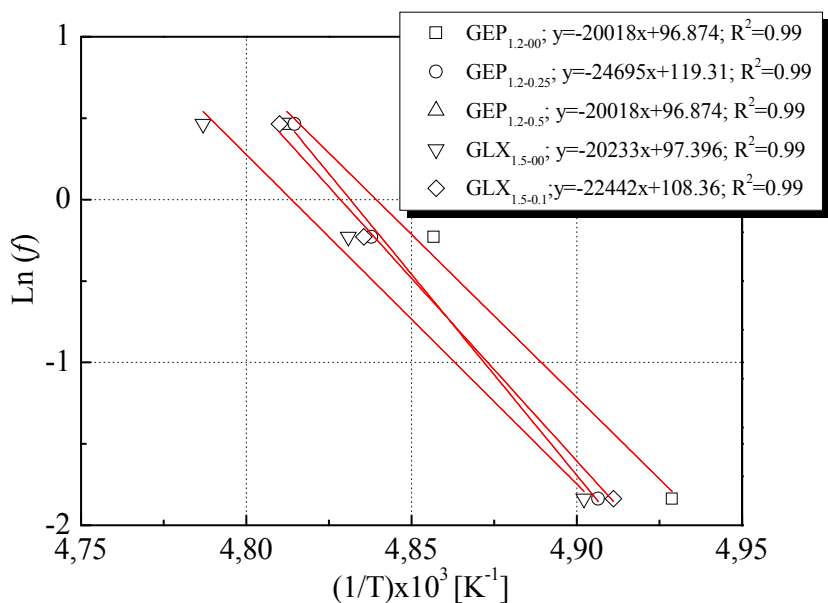


Slika 4.37. Temperaturne zavisnosti na različitim ugaonim frekvencijama za uzorak $GEP_{1,2-0,50}$ u cilju određivanja prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije

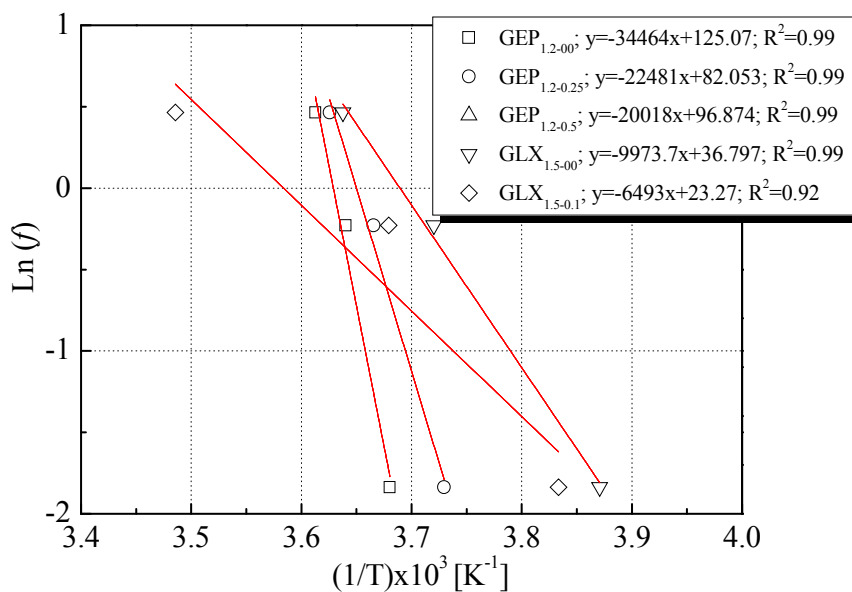
Zavisnosti dobijene na osnovu Arrhenius-ovog izraza (2.31) ne mogu se primenjivati na relaksacioni proces koji se odnosi na oblast ostakljivanja. Ovo ne važi ukoliko su zavisnosti dobijene merenjima izvršenim u uskom intervalu niskih frekvencija. Obzirom da su u radu izvršena upravo pomenuta merenja, uspostavljene su zavisnosti $\ln(f)$ od T^{-1} za ispitivane uzorke goriva. Temperature relaksacionih prelaza uočene posmatrajući temperaturne zavisnosti $\text{tg}(\delta)$ na tri frekvencije ispitivanja prikazane su u Tabeli 4.11 za ispitivane uzorke GVK i KRG. Uspostavljene Arrhenius-ove zavisnosti osnovnog relaksacionog prelaza kao i prelaza koji se odnosi na sekundarnu relaksaciju ispitivanih uzoraka KRG u cilju određivanja prividne energije aktivacije ovih prelaza, prikazane su na Slikama 4.38 i 4.39.

Tabela 4.11. Temperature relaksacionih prelaza očitane sa zavisnosti $\text{tg}(\delta)$ na tri frekvencije ispitivanja

| Uzorak | ω [rads ⁻¹] | T_g^1 [°C] | T_g^2 [°C] |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------|--------------|
| GEP _{1,2-00} | 1 | -70,11 | -1,29 |
| | 5 | -67,10 | 1,70 |
| | 10 | -65,20 | 3,80 |
| GEP _{1,2-0,25} | 1 | -69,19 | -4,87 |
| | 5 | -66,30 | -0,20 |
| | 10 | -65,30 | 2,80 |
| GEP _{1,2-0,5} | 1 | -70,07 | -2,13 |
| | 5 | -67,06 | -0,36 |
| | 10 | -65,05 | 0,72 |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | 1 | -69,03 | -1,04 |
| | 5 | -66,18 | 4,00 |
| | 10 | -65,09 | 5,94 |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | 1 | -72,21 | 1,99 |
| | 5 | -68,33 | 5,13 |
| | 10 | -67,32 | 6,90 |
| GLX _{1,5-00} | 1 | -69,01 | -14,66 |
| | 5 | -66,00 | -4,20 |
| | 10 | -64,01 | 1,90 |
| GLX _{1,5-0,1} | 1 | -69,38 | -11,24 |
| | 5 | -66,20 | -6,96 |
| | 10 | -65,10 | -2,97 |
| GLX _{1,2-00} | 1 | -70,11 | -1,29 |
| | 5 | -67,10 | 1,70 |
| | 10 | -65,20 | 3,80 |
| GLX _{1,2-0,1} | 1 | -68,06 | -6,95 |
| | 5 | -66,13 | 4,05 |
| | 10 | -65,81 | 9,82 |
| GLX _{1,2-0,2} | 1 | -69,98 | -1,22 |
| | 5 | -68,07 | 6,10 |
| | 10 | -67,08 | 12,10 |
| GLX _{1,2-0,3} | 1 | -70,14 | 9,97 |
| | 5 | -66,79 | 16,86 |
| | 10 | -65,81 | 19,95 |
| GLX _{1,2-0,4} | 1 | -69,98 | 14,85 |
| | 5 | -67,09 | 18,04 |
| | 10 | -65,18 | 19,95 |
| GLX _{1,2-0,5} | 1 | -68,98 | 16,91 |
| | 5 | -66,19 | 21,26 |
| | 10 | -63,17 | 26,02 |



Slika 4.38. Arhhenius-ove zavisnosti ispitivanih uzoraka goriva u cilju određivanja prividne energije aktivacije osnovnog relaksacionog prelaza



Slika 4.39. Arhhenius-ove zavisnosti ispitivanih uzoraka goriva u cilju određivanja prividne energije aktivacije sekundarnog relaksacionog prelaza

Izračunate vrednosti prividne energije viskoelastične relaksacije prikazane su u Tabeli 4.12 za ispitivane uzorke GVK i KRG.

Tabela 4.12. Vrednosti prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije ispitivanih uzoraka veziva i goriva izračunate koristeći WLF jednačinu i Arrhenius-ov izraz

| Uzorak | E_a (WLF) | | E_a (Arrhenius) | |
|-----------------------------|-------------|---------|-------------------|---------|
| | T_g^1 | T_g^2 | T_g^1 | T_g^2 |
| VLX _{1,2-00} | 184,93 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,1} | 188,11 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,2} | 206,33 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,3} | 251,59 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,4} | 175,78 | – | – | – |
| VLX _{1,2-0,5} | 206,96 | – | – | – |
| GEP _{1,2-00} | 228,57 | 100,97 | 271,64 | 163,87 |
| GEP _{1,2-0,25} | 227,39 | 107,25 | 146,77 | 215,18 |
| GEP _{1,2-0,5} | 268,52 | 108,77 | 163,01 | 504,09 |
| GEP _{DGH-1,2-0,25} | 200,34 | 99,29 | 204,67 | 206,63 |
| GEP _{DGH-1,2-0,5} | 225,98 | 115,40 | 156,04 | 303,20 |
| GLX _{1,5-00} | 224,49 | 104,96 | 201,94 | 77,88 |
| GLX _{1,5-0,1} | 215,18 | 113,84 | 278,96 | 114,00 |
| GLX _{1,2-00} | 187,18 | 71,53 | 210,98 | 70,00 |
| GLX _{1,2-0,1} | 238,65 | 88,67 | 337,64 | 86,44 |
| GLX _{1,2-0,2} | 203,71 | 95,37 | 278,11 | 112,61 |
| GLX _{1,2-0,3} | 204,00 | 100,99 | 180,94 | 159,06 |
| GLX _{1,2-0,4} | 220,89 | 95,43 | 170,44 | 295,30 |
| GLX _{1,2-0,5} | 221,96 | 93,52 | 140,55 | 181,40 |

4.8.7.1 Uticaj udela TEIC na konstante WLF jednačine

Linearizacijom eksperimentalno dobijenih vrednosti faktora pomeraja a_T , u skladu sa transformisanim oblikom WLF jednačine evidentno je skoro idealno slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti $\log a_T$ kod svih ispitivanih uzoraka GVK i KRG. Izuzetak predstavlja donja granica intervala uzoraka KRG, jer se očito javlja ograničenje uslovljeno donjom granicom primene WLF jednačine, odnosno temperaturom ostakljivanja ispitivanih KRG. Konstante WLF jednačine variraju u zavisnosti od strukture, što se tumači

različitim uticajem na slobodnu zapreminu, a koja zavisi od pokretljivosti makromolekulskih lanaca polimera¹⁰⁷. Konkretno, za ispitivana KRG dobijene vrednosti C_1 se nalaze u opsegu od 8,40-13,19, dok se vrednosti C_2 nalaze u opsegu od 99,54-117,59 °C.

Što se konstanti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ WLF jednačine tiče, na osnovu vrednosti prikazanih u Tabeli 4.10, može da se konstatuje isti trend promene kao i odgovarajućih vrednosti C_1 i C_2 .

U gruboj aproksimaciji prvo se smatralo da su konstante $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ WLF jednačine univerzalne i da im vrednosti iznose 17,44, odnosno 51,6 °C, respektivno⁹⁶. Prema literaturnim podacima, međutim kod konstante $C_{1,g}$ u zavisnosti od tipa polimera, najčešće dolazi do umerenog odstupanja od navedene vrednosti, dok je ono kod konstante $C_{2,g}$ dosta izraženije⁹⁶. Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4.10 uočava se da je odstupanje konstanti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ svih ispitivanih uzoraka u saglasnosti sa literaturnim podacima^{68,96}. Konkretno za ispitivana KRG, vrednosti $C_{1,g}$, kako one dobijene računskim putem, tako i na one dobijene na osnovu eksperimentalnih podataka, nalaze se u opsegu od 13-21, dok se vrednosti $C_{2,g}$, bez obzira na način određivanja nalaze u opsegu od 60-84 °C.

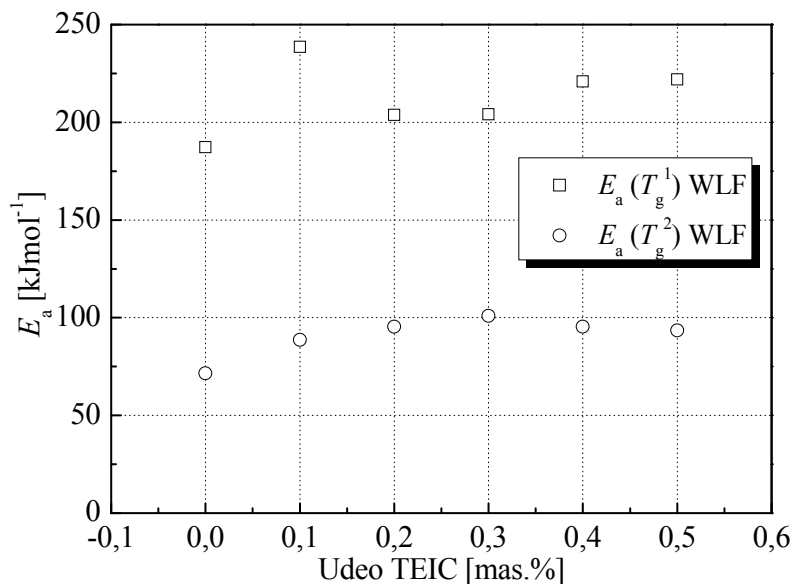
4.8.7.2 Uticaj udela TEIC na vrednost prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije

Vrednosti prividne energije aktivacije osnovnog relaksacionog prelaza ispitivanih uzoraka GVK i KRG, izračunate koristeći WLF jednačinu, nalaze se u opsegu od 175-252 kJmol⁻¹, odnosno od 187-268 kJmol⁻¹, respektivno. Sekundarni relaksacioni proces, uočen kod uzoraka KRG, karakterišu vrednosti energija aktivacije ovog prelaza u opsegu od 70-115 kJmol⁻¹. Posmatrajući samo referentne uzorke KRG, ove vrednosti su nešto veće u odnosu na vrednosti ovog parametra za KRG na bazi hidroksi-terminiranog poli(butadiena) ($E_a(T_g^1)=160$ kJmol⁻¹ i $E_a(T_g^2)=75$ kJmol⁻¹)⁶⁵. Više vrednosti E_a ukazuju na smanjenu pokretljivost polimernih lanaca, koja se u slučaju CTBN pretpolimera može pripisati prisustvu voluminozne i polarne akrilonitrilne grupe.

Može se razmatrati uticaj količine i tipa vezujućeg agensa na vrednosti energije viskoelastične relaksacije osnovnog i sekundarnog relaksacionog prelaza.

Uvođenje TEIC (0,25 mas.%) u uzorak KRG na bazi CTBN-EPON 812 ne dovodi do promene vrednosti E_a osnovnog relaksacionog procesa, dok povećanje udela TEIC na 0,5

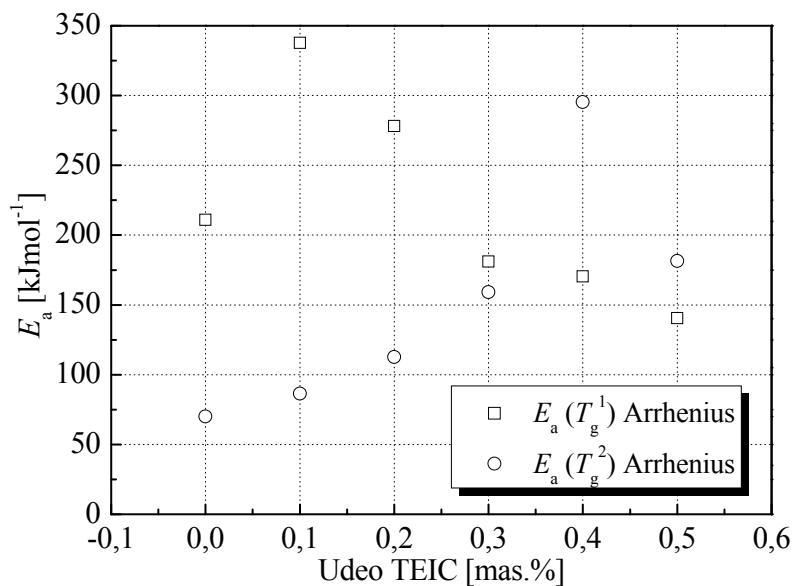
mas.% utiče na porast ove vrednosti. Ovo sugerise da se TEIC u količini od 0,5 mas.% uključuje u stvaranje polimerne mreže čime utiče na smanjenje pokretljivosti polimernih lanaca, odnosno na povećanje vrednosti E_a . Ovaj trend je sličan trendu promene ovih vrednosti koje karakterišu sekundarni relaksacioni proces (Slika 4.40). Smanjenje vrednosti E_a ukazuje na povećanje pokretljivosti makromolekulskih lanaca polimerne mreže.



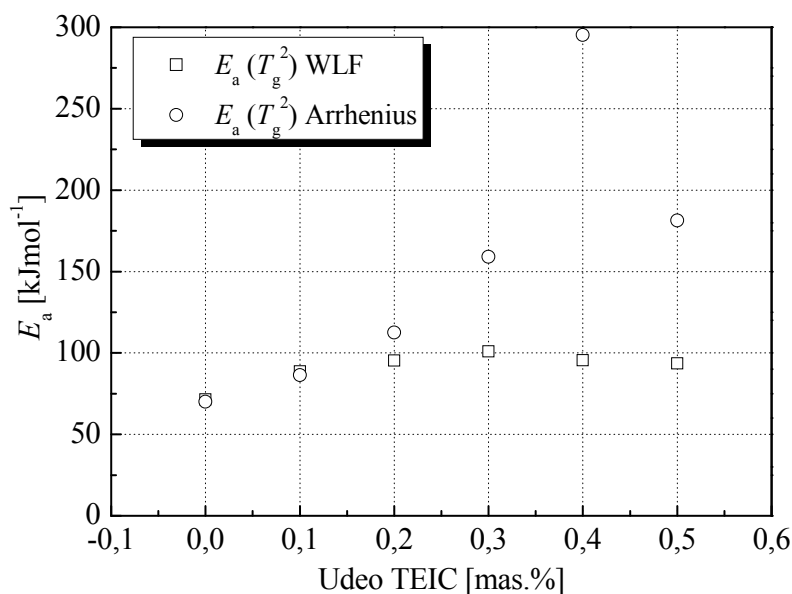
Slika 4.40. Uticaj udela vezujućeg agensa na vrednosti prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije izračunate na osnovu WLF jednačine

Vrednosti E_a koje se odnose na sekundarni relaksacioni proces rastu sa porastom udela TEIC i dostižu maksimum za 0,3 mas.% TEIC, odnosno 0,4 mas.% ovog vezujućeg agensa posmatrajući vrednosti prividne energije aktivacije koristeći Arrhenius-ov izraz (Slika 4.41). Dalje povećanje udela TEIC vodi ka smanjenju vrednosti E_a , ali su i ove vrednosti veće od vrednosti E_a referentnog uzorka.

Vrednosti prividne energije aktivacije sekundarnog relaksacionog prelaza, dobijene korišćenjem dve različite metode, prikazane su na Slici 4.42.



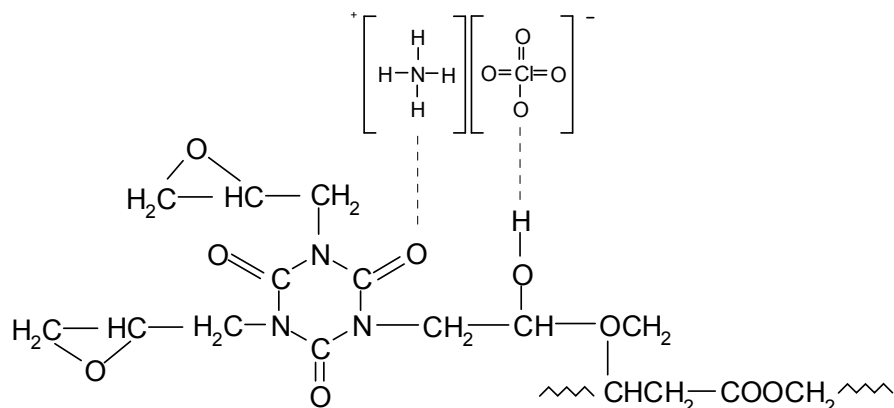
Slika 4.41. Uticaj udela vezujućeg agensa na vrednosti prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije izračunate na osnovu Arrhenius-ovog izraza



Slika 4.42. Uticaj udela vezujućeg agensa na vrednosti prividne energije aktivacije sekundarnog relaksacionog prelaza

Iako je za udeo TEIC od 0,1 mas.% zabeleženo izuzetno slaganje, sa porastom udela ovog vezujućeg agensa, veće je i odstupanje izračunatih vrednosti prividne energije aktivacije sekundarne relaksacije. Ovo se može objasniti uticajem ovog vezujućeg agensa na širinu sekundarnog relaksacionog procesa^{95,109}.

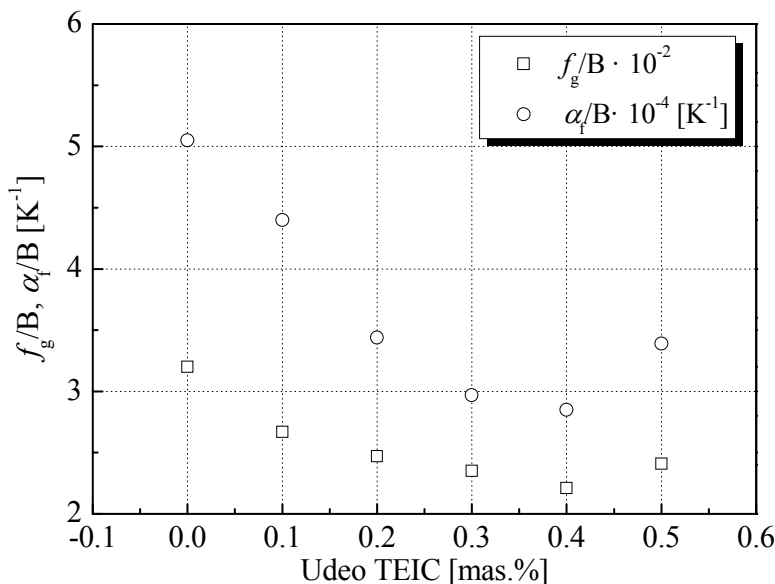
Ovo ukazuje na smanjenu pokretljivost makromolekulskih lanaca uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112, a kao posledica smanjene fleksibilnosti usled formiranja intermolekulskih vodoničnih veza sa česticama AP (Shema 4.1).



Shema 4.1. Uspostavljanje vodoničnih veza TEIC kao dela polimerne mreže sa amonijum-perhloratom

4.8.7.3 Uticaj udela TEIC na f_g/B i α_f/B

Izračunate vrednosti f_g/B i α_f/B , prikazane u Tabeli 4.10, ne razlikuju se znatno od vrednosti ovih parametara za većinu linearnih polimera ($f_g/B=0,0025$ i $\alpha_f/B=4,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Na Slici 4.43 prikazana je zavisnost f_g/B i α_f/B u funkciji udela TEIC u okviru ispitivanih KRG na bazi CTBN-LX 112.



Slika 4.43. Zavisnost udela slobodne zapremine i koeficijenta toplotnog širenja slobodne zapremine od udela vezujućeg agensa u okviru uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112

Uočava se da vrednosti koeficijenta termičke ekspanzije, α_f/B , i udela slobodne zapremine, f_g/B , opadaju sa povećanjem udela TEIC u KRG kao posledica smanjenja stepena slobode kretanja postojećih makromolekulskih lanaca. Promena α_f/B sa porastom udela TEIC u okviru ispitivanih goriva kvalitativno je identična kao i odgovarajuća promena f_g/B , ali je brzina promene intenzivnija. Ove razlike se mogu objasniti činjenicom da je slobodna zapremina kontrolisana strukturom KRG. Ovakav trend je u saglasnosti sa uočenim porastom vrednosti E_a sa porastom udela TEIC i sugerise na smanjenu fleksibilnost kao posledicu uspostavljanja vodoničnih veza. Formiranje vodoničnih veza sa česticama amonijum-perhlorata dovodi do stvaranja jače i homogenije strukture.

5. ZAKLJUČAK

U okviru proučavanja uticaja tri(2,3–epoksiopropil)izocijanurata na fizičko-hemijske, termičke i reološke karakteristike kompozitnog raketnog goriva, u laboratorijskim uslovima izvršena je homogenizacija uzoraka gorivno-vezivne komponente i kompozitnog raketnog goriva na bazi karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila) umreženog sa epoksidnim tipom umrežavajućih agenasa. Vezujući agensi, tri(2,3-epoksiopropil)izocijanurat i N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoin, korišćeni u ovom radu sintetizovani su u laboratorijskim uslovima.

Viskoziteti izrađenih uzoraka goriva na kraju procesa mešanja iznose 200-420 Pas, dok 75 minuta nakon livenja prelaze vrednost 500 Pas što čini ove smeše prihvatljivim za izradu postupkom livenja.

Analiza rezultata dobijenih određivanjem ravnotežnog stepena bubrenja ispitivanih uzoraka GVK pokazuje da primena TEIC znatno utiče na promenu gustine polimerne mreže. Dodatak TEIC u količini od 0,3 mas.% smanjuje udeo sol frakcije u okviru GVK za 21,12%, odnosno utiče na povećanje relativne gustine umreženosti za 2131%.

Na osnovu izvršene sol-gel analize ispitivanih uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812, može se zaključiti da je sa povećanjem udela vezujućih agenasa evidentno sniženje sol frakcije, odnosno povećanje gustine umreženosti, što ukazuje da se primenjeni vezujući agensi, odnosno njihove epoksi grupe uključuju u stvaranje polimerne mreže. Kod ispitivanih uzoraka goriva na bazi CTBN-LX 112 nije jasno uočljiv trend promene dobijenih odziva sa povećanjem udela TEIC, obzirom da dodatak ovog vezujućeg agensa utiče na koncentrisanje mesta umreženja u blizini ili oko čestica amonijum-perhlorata.

Rezultati mehaničke karakterizacije uzoraka GVK ogledom istežanja pokazuju da sadržaj TEIC od 0,1 mas.% dovodi do povećanja vrednosti zatezne čvrstoće za 4,6% uz istovremeno povećanje vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili za 14,0%. Kod ispitivanih uzoraka KRG poboljšanje mehaničkih karakteristika najizraženije je kod uzorka koji sadrži 0,5 mas.% TEIC. Na sobnoj temperaturi ostvaren je porast vrednosti zatezne čvrstoće od 97,7% u odnosu na referentni uzorak, pa je u pogledu uticaja vezujućeg agensa ovo najpovoljniji uzorak. Istovremeno, ostvareno je sniženje vrednosti izduženja pri

maksimalnoj sili za 19,4%. Sniženje vrednosti izduženja nije poželjno, ali obzirom na vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili i izduženja pri prekidu referentnog uzorka goriva koje iznose 55%, odnosno 70%, uslovljene velikim vrednostima molarnih masa pretpolimera, sniženje ovih vrednosti primenom TEIC ne utiče na performanse goriva. Primenom TEIC, vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili i izduženja pri prekidu nalaze se u okviru od 45% do 55%.

DGH u količinama od 0,25 i 0,5 mas.% na 20 °C ostvaruje povećanje zatezne čvrstoće za 48,3%, odnosno 62,1% uz istovremeno sniženje vrednosti izduženja za 14,8%, odnosno 14,2%, respektivno. Poređenjem dobijenih rezultata na sobnoj temperaturi, za udele od 0,5 mas.%, zaključuje se da je TEIC u odnosu na DGH efikasniji za 21,9%, posmatrano u odnosu na vrednost zatezne čvrstoće.

Rezultati dobijeni ispitivanjem morfologije površine i poprečnog preseka uzoraka GVK ukazuju na zaključak da ispitivane uzorke odlikuje uniformna struktura.

U okviru ispitivanja viskoelastičnih karakteristika veziva i goriva analizirane su temperaturne i frekvencione zavisnosti parametara reološkog ponašanja (modul sačuvane energije, G' , modul izgubljene energije, G'' i tangens ugla gubitaka, $\tan(\delta) = G''/G'$). Pre ovih testova izvršeno je ispitivanje zavisnosti pomenutih parametara od amplitude deformacije, kako bi se odredila granica oblasti linearne viskoelastičnosti. Na ovaj način, viskoelastična karakterizacija ispitivanih uzoraka veziva i goriva izvršena je nedestruktivnim testiranjem. Takođe, uočava se rast vrednosti G' i G'' sa povećanjem udela TEIC, nezavisno od amplitude deformacije. Povećanje vrednosti G'' ukazuje na povećano rasipanje energije unutar mikrostrukture KRG, što se objašnjava uticajem TEIC na stvaranje sloja polimera oko čestica amonijum-perhlorata.

Izbor temperaturnog opsega ispitivanja viskoelastičnih karakteristika izvršen je tako da na najnižoj temperaturi ispitivanja uzorak bude u staklastom stanju, a da najviša temperatura ispitivanja bude upotrebna temperatura. S obzirom na činjenicu da je pad vrednosti G' u području gumolike elastičnosti rezultat pojave ogoljavanja čestica oksidatora, utvrđeno je da je ova pojava veoma izražena kod ispitivanih uzoraka goriva na bazi CTBN.

Na krivama temperaturne zavisnosti $\tan(\delta)$ uočeno je prisustvo dva relaksaciona procesa. Relaksacioni proces na nižim temperaturama, u intervalu od -70 °C do -55 °C, koji

uključuje kooperativne pokrete segmenata polimerne mreže, odnosi se na temperaturnu oblast u kojoj dolazi do procesa ostakljivanja. Na osnovu termograma DMTA nije uočen uticaj primenjenih vezujućih agenasa na temperaturu ostakljivanja ispitivanih uzoraka GVK i KRG. Za sve ispitivane uzorke KRG, bez obzira na primenjeni vezujući agens, vrednosti temperature ostakljivanja se nalaze u uskoj temperaturnoj oblasti oko $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok se kod ispitanih uzoraka GVK ova vrednost nalazi u temperaturnoj oblasti oko $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kod ispitivanih uzoraka GVK i KRG uočava se i sekundarni relaksacioni proces, dosta izraženiji, zabeležen u temperaturnom intervalu od $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uočen sekundarni relaksacioni proces, za razliku od prethodnog, koji se odnosi na relaksaciju segmenata polimerne mreže, odnosi se na oblast ograničene pokretljivosti polimernih lanaca. Ovo ograničenje uzrokovano je postojanjem, kako krutih segmenata polimerne mreže (kod uzoraka GVK) tako i interakcije čestica amonijum-perhlorata i segmenata nastale polimerne mreže (kod uzoraka KRG).

Korišćeni vezujući agensi imaju izraženiji uticaj na intenzitet i temperaturni interval sekundarnog relaksacionog procesa. Na osnovu širine temperaturnog intervala koji odgovara ovom relaksacionom procesu, najhomogeniju strukturu ima uzorak goriva koji sadrži 0,5 mas.% TEIC.

Ispitivanjem dinamičkog smicanja, u rasponu frekvencija od $0,1$ do 100 rads^{-1} i temperatura od $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ za ispitane uzorke KRG, odnosno od -50 do $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ za ispitane uzorke GVK, primenom principa ekvivalentnosti delovanja temperature i vremena (frekvencija), formirane su zbirne krive frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije, što je predstavljalo osnovu za dinamičko-mehaničku analizu u različitim oblastima viskoelastičnog ponašanja. Izvršenom superpozicijom eksperimentalnih podataka omogućeno je da se eksperimentalni rezultati merenja reoloških parametara GVK i KRG u oblasti 3 logaritamske dekade frekvencija na različitim temperaturama, prošire na 11 do 16 dekada, respektivno, na izabranoj referentnoj temperaturi $T_0 = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na osnovu dobijenih zbirnih krivih moguće je predvideti ponašanje ispitivanih uzoraka i izvan opsega temperatura i brzina deformacija u kojima je vršeno merenje, u uslovima koji se ne mogu ostvariti eksperimentalno. Krive frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije svih ispitivanih uzoraka monotono rastu sa povećanjem brzine deformacije i ne postoji

značajnije odstupanje od takvog ponašanja. Standardnim postupkom redukovanja modula sačuvane energije, G' , i modula izgubljene energije, G'' , u cilju dobijanja zbirnih krivih za sve ispitivane uzorke, za svaku temperaturu na kojoj je izvršeno merenje ovih veličina, dobijene su vrednosti faktora pomeraja, a_T , pomoću kojih je izvršena zadovoljavajuća superpozicija eksperimentalnih podataka u jedinstvenu krivu. Izvršena je linearizacija eksperimentalno dobijenih vrednosti a_T u skladu sa WLF jednačinom, korišćenjem njenog transformisanog oblika. Evidentno je skoro idealno slaganje eksperimentalnih i računskih vrednosti $\log a_T$, izuzev na temperaturama ispod T_g , gde je zabeleženo značajnije odstupanje. Po istom postupku kao pri određivanju T_g na osnovu maksimuma temperaturene zavisnosti krive $\text{tg}(\delta)$ pri datoj brzini deformacije, na osnovu maksimuma frekvencione zavisnosti krive $\text{tg}(\delta)$ na datoj temperaturi određene su vrednosti frekvencije ostakljivanja, ω_g . Određene su konstante WLF jednačine ispitivanih uzoraka GVK i KRG. Za ispitivana KRG dobijene vrednosti C_1 se nalaze u opsegu od 8,40-13,19, dok se vrednosti C_2 nalaze u opsegu od 99,54-117,59 °C. Što se konstanti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ WLF jednačine tiče, može da se konstatuje isti trend promene kao i odgovarajućih vrednosti C_1 i C_2 .

Na osnovu dobijenih rezultata, uočava se da je odstupanje konstanti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ svih ispitivanih uzoraka u saglasnosti sa literaturnim podacima. Konkretno za ispitivane uzorke KRG, vrednosti $C_{1,g}$, kako one dobijene računskim putem, tako i na one dobijene na osnovu eksperimentalnih podataka, nalaze se u opsegu od 13-21, dok se vrednosti $C_{2,g}$, bez obzira na način određivanja nalaze u opsegu od 60-84 °C.

Na osnovu temperaturene zavisnosti faktora pomeraja (WLF jednačina), odnosno frekvencione zavisnosti položaja relaksacionih procesa (Arrhenius-ov izraz) izračunate su vrednosti prividne energije aktivacije relaksacionih prelaza ispitivanih uzoraka. Vrednosti prividne energije aktivacije osnovnog relaksacionog prelaza ispitivanih uzoraka GVK i KRG, izračunate koristeći WLF jednačinu, nalaze se u opsegu od 175-252 kJmol⁻¹, odnosno od 187-268 kJmol⁻¹, respektivno. Sekundarni relaksacioni proces, uočen kod uzoraka KRG, karakterišu vrednosti energija aktivacije u opsegu od 70-115 kJmol⁻¹. Vrednosti prividne energije aktivacije sekundarnog relaksacionog procesa rastu sa porastom udela TEIC i dostižu maksimum za 0,4 mas.% TEIC, bez obzira na način određivanja. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa pretpostavkom da tri(2,3-

epoksi(2,3)propil)izocijanurat učestvuje u formiranju polimerne mreže. Takođe, utiče na smanjenje pokretljivosti makromolekulskih lanaca što se može objasniti formiranjem intermolekulskih vodoničnih veza sa česticama amonijum-perhlorata. Ovo je u saglasnosti sa dobijenim vrednostima udela slobodne zapremine na temperaturi ostakljivanja i koeficijenta toplotnog širenja slobodne zapremine iznad temperature ostakljivanja, čije izračunate vrednosti ne odstupaju znatno od vrednosti ovih parametara za većinu linearnih polimera ($f_g/B=0,0025$ i $\alpha_f/B=4,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da prisustvo relativno male količine tri(2,3-epoksi)propil)izocijanurata dovodi do značajne modifikacije ukupnih, a naročito mehaničkih karakteristika polimernog veziva kao i kompozitnog raketnog goriva, što čini ovaj vezujući agens pogodnim za upotrebu tokom izrade ovog tipa energetskih materijala. Buduća istraživanja treba usmeriti na dalju optimizaciju kompozitnog raketnog goriva. Obzirom da se na sve analizirane veličine može uticati i na druge načine (veličina čestica čvrste faze, tip i količina umrežavajućeg agensa, uslovi proizvodnje), a što je predmet mnogih istraživanja, poznavanje ostvarenih rezultata u navedenim uslovima omogućuje istraživačima u oblasti kompozitnih raketnih goriva da sagledaju vrednosti analiziranih odziva, njihove zavisnosti od analiziranih faktora, i time da im pomogne u osvajanju kompozitnog raketnog goriva sa konkretnim zahtevima.

6. LITERATURA

- [1] M. Čolaković, *Goriva za raketni pogon*, Vojnoizdavački zavod, Beograd, 1999.
- [2] N. Kubota, *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*, Weinheim, Wiley-VCH, 2002.
- [3] Ž. Lazić, *Razvojni postupci prenosa proizvodnih uslova u dobijanju čvrstih raketnih goriva*, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 1982.
- [4] M. Filipović, N. Kilibarda, *Termohemijska karakterizacija gorivno-vezivnih komponenti kompozitnih raketnih goriva*, 18. Simpozijum o eksplozivnim materijama, Kupari, 1990, 104-120.
- [5] M. Filipović, L. Tot, *Reološka karakterizacija dvobaznih raketnih goriva*, 18. Simpozijum o eksplozivnim materijama, Kupari, 1990, 150-157.
- [6] J. Terzić, *Predviđanje idealiziranih unutrašnje-balističkih parametara raketnog motora na dvobazna goriva*, Magistarski rad, Mašinski fakultet, Univerzitet u Sarajevu, 2002.
- [7] V. Linder, *Explosives and Propellants - Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed.*, John Wiley, New York, 1980.
- [8] R.L. Geisler, *A global view of the use of aluminum fuel in solid rocket motors*, 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Indianapolis, USA, 2002.
- [9] H. Shekhar. Effect of Temperature on Mechanical Properties of Solid Rocket Propellants, *Def. Sci. J.* **61** (2011) 529-533.
- [10] A. Davenas, *Solid Rocket Propulsion Technology*, Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [11] J. Sunil, Mehilal, S. Nandagopal, P.P. Singh, K.K. Radhakrishnan, B. Bhattacharya. Size and Shape of Ammonium Perchlorate and their Influence on Properties of Composite Propellant, *Def. Sci. J.* **59** (2009) 294-299.
- [12] M. Petrić, D. Tasić. Uticaj 1,3-diferocetil-1-butena na brzinu sagorevanja kompozitnih raketnih goriva, *Sci.-Tech. Rev.* **51** (2001) 14-19.
- [13] N. Kubota, *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*, Weinheim, Wiley-VCH, 2002.
- [14] R.M. Muthiah, V.N. Krishnamurthy, B.R. Gupta. Rheology of HTPB propellant. I. Effect of solid loading, oxidizer particle size, and aluminum content, *J. Appl. Polym. Sci.* **44** (1992) 2043-2052.
- [15] K.P. Amtower. Propellant formulation, US Patent 7011722B2, 2006.
- [16] Ž. Lazić, *Ultrafini amonijumperhlorat u kompozitnim raketnim gorivima*, 18. Simpozijum o eksplozivnim materijama, Kupari, 1990, 46-55.
- [17] K. Kishore, M.R. Sunitha. Effect of Oxidizer Particle Size on Burning Rate and Thermal Decomposition of Composite Solid Propellants, *Def. Sci. J.* **32** (1982) 251-257.

- [18] J.D. Hunley, *History of solid propellant rocketry. What we do and do not know*, 35th AIAA/SAE/ASME Joint Propulsion Conference and Exhibit, Los Angeles, USA, 1999.
- [19] F.J. Hendel, *Review of solid propellants for space exploration*, NASA Technical Memorandum No: 33-254, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, USA, 1965.
- [20] A. Bhowmick, H.L. Stephens, *Handbook of Elastomers, Second Edition, Revised and Expanded*, Marcel Dekker, New York, 2010.
- [21] B. Ellis, R. Smith, *Polymers: Database, Second Edition*, CRC Press, New York, 2009.
- [22] E.S. Sutton, *From polymers to propellants to rockets: A history of Thiokol*, AIAA/SAE/ASME Joint Propulsion Conference and Exhibit, Los Angeles, USA, 1999.
- [23] E.S. Sutton, *From polysulfides to CTPB binders - A major transition in solid propellant binder chemistry*, AIAA/SAE/ASME Joint Propulsion Conference, Cincinnati, Ohio, USA, 1984.
- [24] A.J. Cesaroni. Thermoplastic polymer propellant compositions, US Patent 6740180, 2004.
- [25] K. Klager, *Polyurethanes the most versatile binder for solid composite propellants*, AIAA/SAE/ASME Joint Propulsion Conference, Cincinnati, USA, 1984.
- [26] F. Flajšman, B. Jerman, T. Kovač, N. Hrabar, *Postupak dobivanja CTPB namijenjenog za čvrsta kompozitna pogonska goriva*, 18. Simpozijum o eksplozivnim materijama, Kupari, 1990, 101-113.
- [27] E.J. Mastrolia, K. Klager, Solid Propellants Based on polybutadiene Binders. Propellants Manufacture, Hazards, and Testing, American Chemical Society, Washington, 1967.
- [28] J.W. Blank, Z.A. He, M. Picci, *Catalysis of the Epoxy-Carboxy Reaction*, Proceedings of the 28th International Waterborne, High-Solids, Powder Coating Symposium, New Orleans, USA, 2003, 23.1-23.18.
- [29] F.B. Alvey. Investigation of the epoxide-carboxylic acid reaction in model compound and polymerization reactions, *J. Polym. Sci.* **7** (1969) 2117-2124.
- [30] R. Stacer, D.M. Husband. Molecular structure of the ideal solid propellant binder, *Propellants Explos. Pyrotech.* **16** (1991) 167-176.
- [31] M. Petrić, D. Jauković, M. Bajlovski. Projektovanje sastava kompozitnog raketnog goriva, *Naučnotehnički pregled* **7** (1998) 58.
- [32] C. Boyars, K. Klager, *Propellants Manufacture, Hazards, and Testing*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1969.
- [33] M. Petrić. Bonding agensi za kompozitna raketna goriva, *Vojnotehnički glasnik* **1** (2003) 51-62.
- [34] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Pergamon Press, London, 1959.
- [35] J.P. Agrawal, *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

- [36] I.A. Wallace. Ambient temperature mix, cast, and cure composite propellant formulations, US Patent 5472532, 1995.
- [37] K. Hori, A. Iwama, T. Fukuda. FTIR Spectroscopic Study on the Interaction between Ammonium Perchlorate and Bonding Agents, *Propellants Explos. Pyrotech.* **15** (1990) 99-102.
- [38] S.K. Nema, P.R. Nair, A.U. Francis, Gowariker V.R., *The Effects of Oxidizer Bonding Agents on the Low Temperature Properties of HTPB Propellants*, Proceedings of the 13th Annual AIAA Propulsion Conference, Orlando, USA, 1977, 932.
- [39] J.P. Consaga. Dimethyl Hydantoin Bonding Agents in Solid Propellants, US Patent 4214928, 1980.
- [40] M. Petrić, Uticaj tipa umreživača na viskozitet kompozitnih raketnih goriva na bazi karboksiterminiranih polibutadienskih prepolimera, *Sci-Tech. Rev.* **50** (2000) 70-74.
- [41] Lj. Šijački, *Uticaj 1,3,5-Trihidroksil-izocijanurata kao univerzalnog vezujućeg agensa na mehaničke karakteristike kompozitnog raketnog goriva*, Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2007.
- [42] G. Ušćumlić, M. Zreigh, D. Mijin. Investigation of the Interfacial Bonding in Composite Propellants. 1,3,5-Trisubstituted Isocyanurates as Universal Bonding Agents, *J. Serb. Chem. Soc.* **71** (2006) 445-458.
- [43] J. Dostanić, G. Ušćumlić, T. Volkov-Husović, R.J. Heinemann, D. Mijin. The use of image analysis for the study of interfacial bonding in solid composite propellant, *J. Serb. Chem. Soc.* **72** (2007) 1023-1030.
- [44] J.P. Consaga. Bonding Agent for Composite Propellants, US Patent 4944815, 1990.
- [45] J. Petković, A. Wali, D. Mijin, G. Ušćumlić. The Influence of Bonding Agents in Improving Interactions in Composite Propellants, Determined Using the FTIR Spectra, *Sci.-Tech. Rev.* **59** (2009) 12-16.
- [46] M. Sućeska, *Dinamičko mehanička analiza raketnih goriva*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, 1985.
- [47] E.A. Collins, J. Bareš, F.W. Billmeyer, *Experiments in Polymer Science*, John Wiley and Sons, New York, 1973.
- [48] J.L. de la Fuente, M.F. Garcia, M.L. Cerrada. Viscoelastic Behavior in a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Gum and Its Highly Filled Composites: Effect of the Type of Filler on the Relaxation Processes, *J. Appl. Polym. Sci.* **88** (2003) 1705-1712.
- [49] S.S. Bhagawan, N. Prabhakaran, M. Rama Rao, N.K. Ninan. *Viscoelastic Behaviour of Solid Propellants Based on Various Polymeric Binders*, *Def. Sci. J.* **45(1)** (1995) 17-23.
- [50] R. Kazakevičiute-Makovska, S. Mogharebi, H. Steeb, G. Eggeler, K. Neuking. A Critical Assessment of Experimental Methods for Determining the Dynamic mechanical Characteristics of Shape Memory Polymers, *Advanced Engineering Materials.* **15(8)** (2013) 732-739.
- [51] C. Manas, K.R. Salil, *Plastics Technology Handbook, 4th Edition*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2007.

- [52] S. Brzić, Lj. Jelisavac, J. Galović, D. Simić, J. Petković. Viscoelastic properties of hydroxyl-terminated poly(butadiene)-based composite rocket propellants, *Chem. Ind.* **68(4)** (2014) 435-443.
- [53] H.W. Douglass, *Solid Rocket Motor Internal Insulation*, Lewis Research Center, Ohio, 1976.
- [54] S. Brzić, B. Popović, M. Tomić, *Viscoelastic properties of composite rocket propellant based on hydroxyl-terminated poly(butadiene) and isophorone diisocyanate polyurethane*, Proceedings of the 5th International Scientific Conference, Belgrade, Serbia, 2012, 345-349.
- [55] R.G. Stacer, D.M. Husband, H.L. Stacer. Viscoelastic response and adhesion properties of highly filled elastomers, *Rubber chemistry and technology*, **60(2)** (1987) 227-244.
- [56] R. Popović, *Inhibitorski Materijali na Bazi Elastomera*, Vojnotehnički Institut, Beograd, 1996.
- [57] P.L. Smith, R.F. Russ, *Advanced Solid Propellant Motor Insulation*, Aerojet Solid Propulsion Company, Sacramento, 1972.
- [58] S. Jovanović, K. Jeremić, *Karakterisanje Polimera*, TMF, Beograd, 2007.
- [59] T.G. Fox, P.J. Flory. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *Journal of Applied Physics*. 21 (1950) 581-591.
- [60] S. Matečić Mušanić, M. Sućeska, B. Sanko, *Influence of testing conditions on results of dynamic mechanical analysis of double base rocket propellants*, Proceedings of the 5th International Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2002, 223-234.
- [61] M.A. Bohn, *Impacts on the Loss Factor Curve and Quantification of Molecular Rearrangement Regions from it in Elastomer Bonded Energetic Formulations*. In *Energetics Science & Technology in Central Europe*, ed. R. Armstrong, J. Short, and D.K. Anand, CALCE EPSC Press, University of Maryland, 2012.
- [62] M. Bohn, S. Cerri, *Ageing behaviour of Composite Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA, SGA and GPC*, Proceedings of the 41st International Annual Conference of ICT on Energetic Materials, Karlsruhe, Germany, 2010, 1-32.
- [63] S. Brzić, M. Dimić, Lj. Jelisavac, J. Djonlagić, G. Ušćumlić, J. Bogdanov. Influence of Polyglycidyl-type Bonding Agents on the Viscoelastic Properties of a Carboxyl-terminated Poly(butadiene-co-acrylonitrile)-based Composite Rocket Propellant, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **12(2)** (2015) 307-321.
- [64] S. Cerri, M.A. Bohn, K. Menke, L. Galfetti, *Ageing of HTPB/Al/AP rocket propellant formulations investigated by DMA measurements, Sol-Gel and GPC analysis*, Proceedings of the 41st International Annual Conference of ICT on Energetic Materials, Karlsruhe, Germany, 2010, 42.1-42.38.
- [65] S. Cerri, M.A. Bohn, K. Menke, L. Galfetti. Ageing Behaviour of HTPB Based Rocket Propellant Formulations, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **6(2)** (2009) 149-165.
- [66] I. Emri, *Rheology of Solid Polymers*, Rheology Reviews, The British Royal Society, 2005.

- [67] A.K. Doolittle, D.B. Doolittle. Studies in Newtonian flow. Further verification of the free-space viscosity equation, *J. App. Phys.* **28** (1957) 901-905.
- [68] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd ed., John Wiley&Sons, New York, 1980.
- [69] K.P. Menard, *Dynamic mechanical analysis: A practical introduction*, CRC Press, Washington, 1999.
- [70] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, 4th ed., Vincentz Network, Hanover, Germany, 2014.
- [71] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4th revised Edition, Amsterdam, The Netherlands, 2009.
- [72] R.D. Andrews, A.V. Tobolsky. Elastoviscous properties of polyisobutylene. IV. Relaxation time spectrum and calculation of bulk viscosity, *J. Polym. Sci.*, **7** (1952) 221-242.
- [73] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *J. Amer. Chem. Soc.* **77** (1955) 3701-3707.
- [74] F.R. Schwarzl, F. Zahradnik. The time temperature position of the glass-rubber transition of amorphous polymers and the free volume, *Rheol. Acta*, **19** (1980) 137-152.
- [75] M.L. Cerrada, *Introduction to the Viscoelastic Response in Polymers*, 167-182.
- [76] H. Price. Triglycidyl Isocyanurate Preparation, US Patent 3910908, 1975.
- [77] D. Poret. N,N'-Diglycidyl Hydantoin, US Patent 3449353, 1969.
- [78] MIL-STD-286C Military Standard: Propellants, Solid: Sampling, Examination and Testing, 1991.
- [79] STANAG 4581-Explosives, Assessment of Ageing Characteristics of Composite Propellants Containing an Inert Binder.
- [80] SORS 7695-Raketna goriva. Ispitivanje mehaničkih svojstava testom jednoosnog zatezanja, 1995.
- [81] SORS 7697-Kompozitna raketna goriva. Ispitivanje mehaničkih osobina testom jednoosnog zatezanja "JANNAF" C epruvete, 1995.
- [82] SORS 1477-Uputstvo za merenje mehaničkih svojstava dvobaznih i kompozitnih raketnih baruta
- [83] A.V. Cunliffe, D. Tod, *Sol Fraction Measurements. A Tool to Study Cross-linking and Ageing in Composite Propellants and PBXs*, Proceedings of the 37th International Annual Conference of ICT on Energetic Materials, Karlsruhe, Germany, 2006, 38.1-38.12.
- [84] M. Bohn, S. Cerri, *Ageing behaviour of Composite Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA, SGA and GPC*, Proceedings of the 41st International Annual Conference of ICT on Energetic Materials, Karlsruhe, Germany, 2010, 1-32.
- [85] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1960.
- [86] ASTM D2765-95-Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, ASTM International, 2001.

- [87] M. Kohga. Viscoelastic Behavior of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Containing Glycerin, *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 706-713.
- [88] T. Seyidoglu, M.A. Bohn, *Effect of curing agents and plasticizers on the loss factor curves of HTPB-binders quantified by modelling*, Proceedings of the 18th International Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2015, 794-815.
- [89] S. Brzić, M. Dimić, S. Allili, *Characterization of hydroxyl-terminated poly(butadiene) based composite propellant binder containing 1,4-butanediol*, 6th International Scientific Conference on Defensive technologies OTEH 2014, Belgrade, 9-10. October, 2014, 407-411.
- [90] T. Murayama, *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Elsevier, New York, 1978.
- [91] P.S. Gill, R.L. Hassel, Polypropilene Impact Resistance by Dynamic Mechanical Analysis, Thermal Analysis Application Brief, TA-76, 1976.
- [92] Y. Wada, T. Kasahara. Relation between impact strength and dynamic mechanical properties of plastics, *J. Appl. Polym. Sci.* **11** (1967) 1661.
- [93] K.E. Gui, C.S. Wilkinson, S.D. Gehman. Vibration Characteristics of Tread Stocks, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 720.
- [94] A. Azoug, R. Nevriere, R-M. Pradeilles-Duval, A. Constantinescu. Influence of Fillers and Bonding Agents on the Viscoelasticity of Highly Filled Elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, DOI: 10.1002/APP.40664.
- [95] G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg. Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers, *Macromolecules*, **28** (1995) 6067-6077.
- [96] J. Hrabar, *Uticaj bočnih grupa monomernih ostataka na reološka svojstva poliditakonata*, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 1996.
- [97] M. Vlajić, E. Torlić, A. Sendijarević, V. Sendijarević. Hemijska struktura i svojstva umreženih elastomera, *Polimeri*, **10(3)** (1989) 62-66.
- [98] S. Cerri, M.A. Bohn, K. Menke, L. Galfetti. Aging of HTPB/Al/AP Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA Measurements, *Propellants Explos. Pyrotech.* **38** (2013) 190-198.
- [99] M.F. Lemos, M.A. Bohn, *Evaluation of the effect of plasticizers on the DMA loss factor, the thermal and mechanical properties of DesmophenTM 2200 based elastomers used for composite propellants*, Proceedings of the 18th International Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2015, 670-694.
- [100] G.P. Sutton, O. O. Biblarz. *Rocket Propulsion Elements*, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [101] S. Matečić Mušanić, *Mehanizam i kinetika procesa starenja dvobaznih raketnih baruta i mogućnost procjene životnog vijeka*. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2011.

- [102] H.L. Ornaghi, A.S Bolner, R. Fiorio, A.J. Zattera, S.C Amico. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding, *J. App. Polym. Sci.* **118** (2010) 887-896.
- [103] M. Sućeska, S. Matečić Mušanić, I. Fiamengo, S. Bakija, A. Bakić, J. Kodvanj. Study of Mechanical Properties of Naturally Aged Double Base Rocket Propellants, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **7(1)** (2010) 47-60.
- [104] S. Kalakkunnath, *Viscoelastic relaxation characteristics of rubbery polymer networks and engineering polyesters*. PhD dissertation, University of Kentucky, Kentucky, 2007.
- [105] M.J. Schroeder, C.M. Roland. Segmental Relaxation in End-Linked Poly(dimethylsiloxane) Networks, *Macromolecules*, **35** (2002) 2676-2681.
- [106] M. Gergesova, B. Zupančič, I. Saprunov, I. Emri. The closed form t-T-P shifting (CFS) algorithm, *J. Rheol.* **55** (2011) 1-16.
- [107] B. Dunjic, S. Tasic, B. Bozic, V. Aleksandrov-Bondzic, M. Nikolic, J. Djonlagic. Rheological Properties of Hydroxyl-Terminated and End-Capped Aliphatic Hyperbranched Polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.* (2015) DOI: 10.1002/APP.41479.
- [108] N. Gligorijević, V. Rodić, S. Živković, B. Pavković, M. Nikolić, S. Kozomara, S. Subotić. Mechanical Characterization of Composite Solid Rocket Propellant based on hydroxy-terminated polybutadiene, *Chem. Ind.* (2015) DOI: 10.2298/HEMIND150217067G.
- [109] G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg. Direct Observation of Two Glass Transitions in Silica-Filled Polymers. Implications for the Morphology of Random Ionomers, *Macromolecules*, **28** (1995) 396-398.

BIOGRAFIJA AUTORA

Saša Brzić je rođen 1979. godine u Zadru, Republika Hrvatska. Zbog poznatih okolnosti 1991/92. godine, osnovnu školu nastavlja da pohađa u selu Obrež, opština Varvarin, Republika Srbija. Vojnu gimnaziju završio je u Beogradu 1998. godine, a Vojnu akademiju, Odsek - Logistika, Smer - Tehnička služba, Specijalnost - Ubojna sredstva, 2003. godine sa srednjom ocenom 8,27. Od februara 2005. godine zaposlen je u Vojnotehničkom institutu u Beogradu. U okviru delatnosti Sektora za materijale i zaštitu VTI, obavlja dužnost vodećeg istraživača u oblasti kompozitnog raketnog goriva. Odlukom Nastavno-naučnog veća Vojne akademije izabran je u zvanje asistenta, za užu naučnu oblast "Opasne materije", gde od školske 2013/14. radi kao asistent na predmetima iz pomenute naučne oblasti. Do sada je objavio 4 naučna rada u časopisima međunarodnog značaja i 8 radova u časopisu od nacionalnog značaja. Saopštio je 5 radova na skupovima međunarodnog značaja od koji su svi štampani u celini.

Prilog 1.

IZJAVA O AUTORSTVU

Potpisani-a Saša J. Brzić
broj indeksa 4012/2008

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Uticađ tri(2,3-epoksi)propil)izocijanurata kao vezujućeg agensa na karakteristike
kompozitnih raketnih goriva

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 29.08. 2016.

Potpis doktoranda

Saša J. Brzić

Prilog 2.

**IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE
DOKTORSKOG RADA**

Ime i prezime autora Saša J. Brzić

Broj indeksa 4012/2008

Studijski program Hemija

Naslov rada Uticaj tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata kao vezujućeg agensa na karakteristike kompozitnih raketnih goriva

Mentor dr Gordana Ušćumlić, redovni profesor

Potpisani/a Saša J. Brzić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 29.08.2016.

Saša J. Brzić

Prilog 3.

IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Uticaj tri(2,3-epoksi)propil)izocijanurata kao vezujućeg agensa na karakteristike kompozitnih raketnih goriva

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo

2. Autorstvo – nekomercijalno

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima

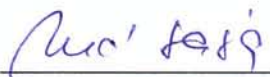
5. Autorstvo – bez prerade

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 29.08.2016.



1. Autorstvo – Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.