

## Uticaj tipa umreživača na viskozitet kompozitnih raketnih goriva na bazi karboksiterminiranih polibutadienskih prepolimera

Mr Mirjana Petrić, dipl.inž.<sup>1)</sup>

Analizirane su vremenske zavisnosti viskoziteta kompozitnog raketnog goriva na bazi karboksiterminiranih polibutadienskih homopolimera (Butarez CTL I, Butarez CTL II, HC-434), kopolimera (CTBN 1300X15) i terpolimera (BD-AN-MK), uslovljene vrstom umrežavajućeg agensa (MAPO, EPON-812). Ispitivan je uticaj anilina na viskozitet i mehaničke osobine pri zatezanju u gorivu sa MAPO umreživačem i uticaj trietilentetramina, odnosno tetraciklina u gorivu sa EPON-812 umreživačem.

*Ključne reči:* Kompozitna goriva, viskozitet, karboksiterminirani polibutadieni, anilin, tetraciklin, trietilentetramin, mehaničke osobine.

### Uvod

KOMPOZITNA raketna goriva (KRG) su smeše sa visokim sadržajem neorganske soli i metalnih čestica u polimernoj matrici, koja može da ima različitu strukturu osnovnog lanca. Pored ovih osnovnih komponenata, KRG mogu sadržavati raznovrsne katalizatore brzina sagorevanja goriva, antioksidante, kao i dodatke za poboljšanje procesibilnih i mehaničkih karakteristika. Tehnologija izrade KRG je uslovljena izborom tipa polimera, koji ima ulogu gorivno-vezivne komponente (GVK), i obrnuto. Danas su najviše u primeni postupci livenja i ekstrudovanja goriva. Uslov za primenu prvog postupka je da KRG u dovoljno dugom vremenu ima pogodnu livljivost ("pot life"), odnosno da postoji zadovoljavajuća vremenska zavisnost viskoziteta goriva.

Prikazani su rezultati istraživanja uticaja tipa umreživača na viskozitet KRG na bazi karboksiterminiranih polibutadienskih prepolimera. Analizirane su razlike između viskoziteta goriva posle dodatka umreživača, kod nekoliko tipova polibutadienskih polimera, kao i mogućnosti da se te vrednosti snize.

### Teorijski deo

Očvršćavanje livenih KRG zavisi od tipa polimera. Kod termoplastičnih polimera homogenizovanje komponenata se odvija na povišenoj temperaturi, a umrežavanje uključuje proces kontrolisanog hlađenja da bi se izbeglo formiranje zaostalih napona i prskanje pogonskih punjenja. Kod termoreaktivnih polimera, polimer je u početnoj fazi u tečnom stanju na sobnoj temperaturi, a dodavanjem odgovarajućeg sredstva za umrežavanje, bez ili sa odgovarajućim katalizatorom, prelazi u čvrsto stanje. Karakteristike tečenja neumreženog goriva su od kritične važnosti jer od njih direktno zavisi integritet pogonskog punjenja.

Polimer koji se koristi u izradi KRG postupkom livenja, pre očvršćavanja, mora određeno vreme biti tečan. Ovo

vreme obično treba da bude između 2 i 24 časa.

KRG sa visokim sadržajem čvrstih komponenata se ponašaju kao pseudoplastične nenjutnovske tečnosti, odnosno viskozitet je posledica primenjenog napona smicanja. Druga važna karakteristika neumreženog goriva je da je promena viskoziteta izazvana odvijanjem reakcije umrežavanja polimera. Zato se, kao realna procena karakteristika tečenja goriva, može da uključi merenje viskoziteta kao funkcije napona smicanja i vremena po dodatku umrežavajućeg agensa. Kvantitativna veličina korišćena da se opiše relativna lakoća sa kojom formulacija može biti homogenizovana i livena je "procesibilnost goriva". Najbolja kvantitativna mera procesibilnosti su reološke osobine zavisne od karakteristika sistema. Kvalitet polimera, koji je uslovljen karakteristikama prepolimera i sistema za umrežavanje kao i uslovima umrežavanja, bitno utiče na ovu karakteristiku. S druge strane, veoma su bitni sadržaj i karakteristike čvrstih čestica zbog kontakta sa polimerom.

Tri su osnovne grupe interakcija koje utiču na reološke karakteristike suspenzija [1]:

- hidrodinamička interakcija između tečnosti i čvrstih čestica;
- privlačenje između čestica koje izaziva stvaranje aglomerata čime se menja efektivna struktura čestica;
- kontakt između čestica čime se ostvaruje trenje.

Pri malim sadržajima punioca, hidrodinamička interakcija prevladava nad frikcionom interakcijom. Ovo izaziva linearnu zavisnost viskoziteta od sadržaja punioca. Pri visokim sadržajima punioca, interakcija čestica usled trenja je dominantna i dolazi do nelinearnog povećanja viskoziteta.

Tečenje neumreženog raketnog goriva je značajno uslovljeno formulacijom i procesnim uslovima izrade. Promenljive veličine u formulaciji goriva koje uslovljavaju viskozitet su:

- karakteristike prepolimera,

<sup>1)</sup> Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

- oblik i raspodela veličina čestica,
- sadržaj čvrstih čestica,
- frakcija pakovanja,
- tip i sadržaj plastifikatora,
- tip i sadržaj katalizatora brzine sagorevanja,
- tip i sadržaj “bonding agensa”,
- površinski aktivne komponente,
- tip umrežavajućeg agensa,
- tip katalizatora umrežavanja,
- tragovi nečistoća.

Viskozitet prepolimera je bitna karakteristika koja utiče na uslove izrade goriva, a zavisi od načina sinteze i sastava prepolimera. Veličinu viskoziteta određuju molekulska masa prepolimera i njena raspodela, sadržaj i raspored funkcionalnih grupa, razgranatost i mikrostruktura. Mikrostruktura polimera, koja je uslovljena načinom polimerizacije, dobro određuje nivo viskoziteta jer utiče na faktor trenja i dimenzije molekula [2]. Karboksiterminirani polimeri imaju veći viskozitet od hidroksiterminiranih polimera u istom opsegu molekulskih masa, dok se on kod polibutadien-akrilonitrilnih kopolimera znatno povećava zbog uvođenja nitrilnih grupa.

Oblik i raspodela veličina čestica oksidatora i metalnog goriva imaju značajan uticaj na reološke karakteristike neumreženog goriva sa visokim viskozitetom. Frakcija pakovanja predstavlja zapreminsku frakciju čvrstih čestica kada zauzimaju najmanju zapreminu. Zato je ta veličina nezavisna od zapremine neupakovanih čvrstih čestica u gorivu. Frakcija pakovanja multikomponentnih smeša može biti izračunavana i korišćena za podešavanje raspodele veličina čestica za pakovanje do minimalne zapremine.

Praktično dobru livljivost je teško ostvariti u sastavima sa više od 80% čvrste faze. Viskoizitet suspenzije može znatno biti snižen korišćenjem bimodalne ili multimodalne smeše čvrstih čestica. Tečni plastifikatori kao i površinski aktivne komponente, takođe, snižavaju viskoizitet, dok povećanje molekulskih težina prepolimera utiče na njegovo povećanje. Definisane sastava goriva nalaže poznavanje uticaja svake komponente u sastavu na njegove reološke karakteristike. Pored karakteristika sastava, na ove osobine utiču i procesne karakteristike (intenzitet mešanja, opseg vakuumiranja, redosled dodavanja komponenata, veličina i konstrukcija miksera).

Važna karakteristika koja utiče na livenje kompozitnog goriva je dužina vremena u kome gorivo zadržava mogućnost tečenja posle procesa mešanja. Kako gorivo počinje da umrežava, počinje da se približava gel stanju. Period vremena koji je potreban da gorivo dođe u ovo stanje je poznato kao “pot life”. Formulacije sa malim “pot life” imaju manju pouzdanost jer je veća verovatnoća odbacivanja šarži zbog visokog viskoiziteta.

“Pot life” se često određuje u laboratoriji određivanjem viskoiziteta kao funkcije vremena posle homogenizovanja na temperaturi izrade, i predstavlja vreme posle kompletnog mešanja kada viskoizitet toliko poraste da gorivo praktično ne može da se lije. Koliki je “pot life” potreban zavisi od brojnih okolnosti, kao što je veličina motora u koji se gorivo lije, broja motora koji se izrađuje iz jedne šarže, organizacije procesa livenja i sl.

“Pot life” zavisi od tipa i količine umrežavajućeg agensa i katalizatora reakcije umrežavanja, kao i od temperature na kojoj se gorivo izrađuje, jer temperatura određuje brzinu reakcije, odnosno brzinu porasta viskoiziteta.

Reaktivnost umrežavajućih agenasa je različita, i ona

uslovljava različita vremena dostizanja stanja netečljivosti nakon njegovog dodavanja u gorivo. Smanjenje koncentracije katalizatora reakcije umrežavanja za produženje “pot life” nije uvek pogodno zbog znatnog produženja vremena za kompletno umrežavanje. Pogodno je dodati određene komponente koje samo u kraćem periodu blokiraju aktivnost katalizatora [3].

Kod goriva na bazi karboksiterminiranih polibutadiena produženo umrežavanje može biti ostvareno ako se u gorivno-vezivnu komponentu doda anilin ili njegovi supstituenti [4].

## Ekperimentalni deo

Za ocenu livljivosti kompozitnih goriva analizirane su vremenske zavisnosti viskoiziteta sastava goriva na bazi različitih tipova polibutadienskih prepolimera: butarez CTL I – karboksiterminiranog homopolimera na bazi butadiena, butarez CTL II - karboksiterminiranog homopolimera na bazi butadiena, HC-434 - karboksiterminiranog homopolimera na bazi butadiena, PB-AN-MK-karboksiterminiranog terpolimera na bazi butadiena, akrilonitrila i metakrilne kiseline i CTBN 1300x15 - karboksiterminiranog kopolimera na bazi butadiena i akrilonitrila.

Karakteristike prepolimera su prikazane u tabeli 1, a ispitivanih sastava KRG u tabelama 2, 3 i 4.

Korišćena su dva tipa umreživača: MAPO-tri-1-(2-metilaziridinil)fosfinsid, čistoće 94.95% i EPON 812-triglicidiletar glicerola i epihlorhidrina, epoksidni ekvivalent 150g.

Tabela 1. Karakteristike prepolimera

Karakteristike	Butarez CTL I	Butarez CTL II	HC-434	PB-AN-MK	CTBN 1300X15
Sadržaj COOH,%	1.06	1.46	2.33	3.20	2.25.
Viskoizitet 25°C, Pas	28.4	30.4	28.0	76.5	67.6
Gustina, g/cm <sup>3</sup>	0.913	0.913	0.915		0.931
Isparljive materije, mas %	0.05	0.15	0.10	0.075	1.003
Sadržaj akrilonitrila, mas%				13.50	10.0
Sadržaj metakrilne kis., %(m/m)				6.50	

Tabela 2. Sastavi KRG umreženi MAPO-om

Broj šarže	Polimer	AP (%)	Al (%)	Plastif. (%)	E/C (%)
306	Butarez CTL I	81.0	5.0	20.0	1.0
309	Butarez CTL II	81.0	5.0	20.0	1.0
312	Butarez CTL II	81.0	5.0	20.0	1.5
322	HC-434	78.0	8.0	15.0	1.0
558	Butarez CTL II	81.0	5.0	20.0	1.0
517	BD-AN-MK	70.0	15.0	15.0	1.0
520	BD-AK-MK	70.0	15.0	15.0	2.0
561	CTBN 1300x15	81.0	5.0	26.7	1.5
562	CTBN 1300x15	81.0	5.0	26.7	1.0
874	CTBN 1300x15	81.0	5.0	26.7	1.5
875 <sup>1)</sup>	CTBN1300x15	81.0	5.0	26.7	1.5
877 <sup>2)</sup>	CTBN 1300x15	81.0	5.0	26.7	1.5

<sup>1)</sup>0.5 delova anilina na 100 delova prepolimera

<sup>2)</sup>1.0 deo anilina na 100 delova prepolimera

KRG je homogenizovan u vertikalnom planetarnom mešaču, *Baker Perkins*, zapremine 3.8 ℓ, za sastave KRG u tabelama 2 i 4, i u *DRAIS* 1,5 FH mešaču, za sastave u tabeli 3.

Za merenje viskoziteta neumreženog goriva korišćen je Brookfiedov viskozimetar tipa *HBT* sa brzinom obrta mernog vretena 5 o/min.

Mehaničke osobine su ispitivane testom zatezanja na temperaturi 25°C na kidalici *INSTRON 1122*, korišćenjem modifikovanih *JANAF C* epruveta sa efektivnom mernom dužinom od 68,6 mm pri brzini kidanja 50 mm/min.

**Tabela 3.** Sastavi KRG na bazi CTBN 1300X15/MAPO sa anilinom i derivatima anilina

Red. br.	Šarža KRG	Sadržaj AP (%)	Tip dodatka	Količina dodatka (%)
1	42 43	85		
2	36 37	85	N,N-dietilanilin	0,06 0,06
3	38 39	85	N-metilanilin	0,06 0,06
4	40	85	N,N-dimetilanilin	0,06
5	31 33	85	Anilin	0,06 0,06
6	44 47	85	Anilin	0,115 0,115

**Tabela 4.** Sastavi KRG umreženi EPON-om 812

Broj šarže	Prepolimer	AP (%)	Al (%)	Plastif. (%)	E/C (%)
330	HC-434	78.0	8.0	15.0	1.0
369	Butarez CTL II	81.0	5.0	20.0	1.0
388 <sup>1)</sup>	Butarez CTL II	81.0	5.0	20.0	1.0
373	HC-434	78.0	8.0	20.0	1.5
541	BD-AN-MK	70.0	15.0	15.0	2.0
542	BD-AN-MK	70.0	15.0	15.0	1.0
554	BD-AN-MK	70.0	15.0	30.0	1.0
555	BD-AN-MK	70.0	15.0	30.0	2.0
566	CTBN 1300x15	81.0	5.0	27.5	1.1
618 <sup>1)</sup>	CTBN 1300x15	81.0	5.0	27.5	1.1
881 <sup>1)</sup>	CTBN 1300x15	81.0	5.0	27.5	1.1
824 <sup>2)</sup>	CTBN 1300x15	81.0	5.0	27.5	1.1
876 <sup>2)</sup>	CTBN 1300x15	81.0	5.0	27.5	1.1
882 <sup>3)</sup>	CTBN 1300x15	81.0	5.0	27.5	1.1

<sup>1)</sup>-0.02% trietilentetramina;

<sup>2)</sup>-0.15% tetraciklina

<sup>3)</sup>-0.30% tetraciklina

### Razmatranje dobijenih rezultata

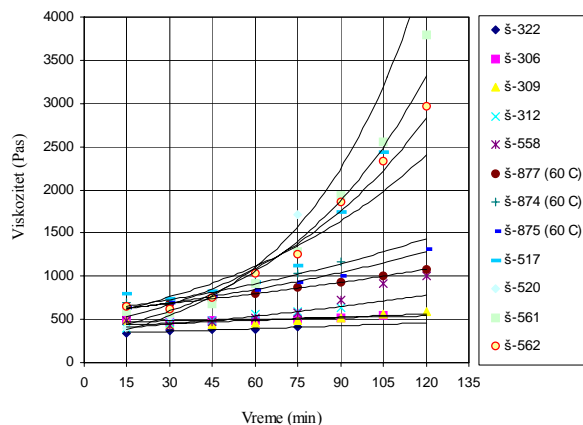
Razmatranje vrednosti viskoziteta goriva, kao i njegove zavisnosti od vremena, ispitiani su na nizu sastava sa visokim sadržajem čvrste faze, s obzirom da viskozitet mase u takvim sistemima predstavlja ograničavajući faktor za primenu tehnologije livenja.

S obzirom da su za izradu navedenih proba u grupi goriva sa istim tipom umreživača primenjene iste procesne karakteristike, kao i da su održavani konstantni uslovi merenja viskoziteta po dodatku umreživača, dobijene vrednosti viskoziteta u toku vremena odražavaju promene nastale sa procesom umrežavanja, odnosno određene su kinetikom reakcije umrežavanja.

Na dijagramu sl.1 predstavljene su krive promene viskoziteta goriva sa aziridinskim tipom umreživača.

Razlike u početnim vrednostima su posledice razlika u

viskozitetu primenjenih prepolimera. Porast viskoziteta sa vremenom je uslovljen tipom prepolimera i količinom umreživača koja je iskazana odnosom ekvivalentna reagujućih grupa E/C. Reaktivnost -COOH grupe kod prepolimera tipa homopolimera kao što su CTL I, CTL II i HC-434 je niža u odnosu na reaktivnost u kopolimeru butadien-akrilonitril-metakrilna kiselina (BD-AN-MK) zbog prisustva elektron akceptorske -C≡N grupe u polimernom lancu, čime je olakšan prelazak protona iz -COOH grupe.

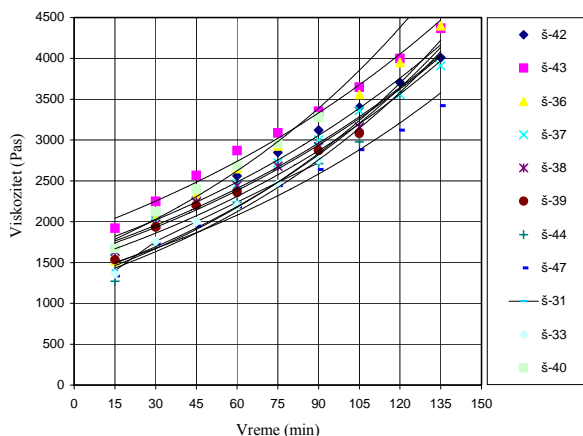


**Slika 1.** Vremenska zavisnost viskoziteta KRG na bazi MAPO umreživača na 70°C

Imajući u vidu kinetiku i mehanizam reakcije umrežavanja, pokušano je da se snizi reaktivnost sistema dodatkom jake baze, kao i sniženjem temperature. Sniženjem temperature homogenizovanja sa 70°C na 60°C za sastav š-561 na bazi CTBN 1300X15 prepolimera, blago je povećana početna vrednost, ali je znatno snižena brzina promene vrednosti viskoziteta u željenom vremenskom periodu (š-874).

Dodatkom 0.5, odnosno 1.0 dela anilina na 100 delova prepolimera (š-875 i š-877), dodatno je usporena reakcija umrežavanja, a time i porast viskoziteta, čime je znatno poboljšana procesibilnost sastava.

Ispitivanje je vršeno i na nealuminiziranim sastavima koji imaju još više vrednosti viskoziteta, a uključeni su i derivati anilina.



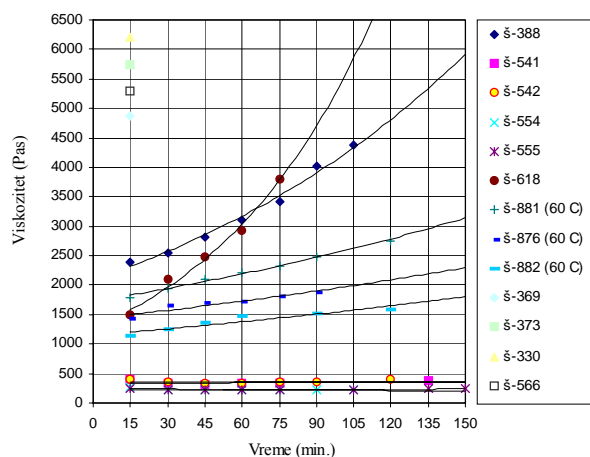
**Slika 2.** Vremenska zavisnost viskoziteta KRG na bazi CTBN 1300x15/MAPO sa anilinom i derivatima anilina na 60°C

Na dijagramu sl.2 su prikazane vrednosti viskoziteta goriva sa 85% amonijum perhlorata sa grupom alkilovanih

anilina. Kako alkil grupe na azotu povećavaju elektron donorski karakter, efekat je slabiji nego za anilin, što se može pripisati sternim smetnjama. Povećanje količine anilina, kao i u prethodnoj grupi goriva, ima pozitivan uticaj na sniženje vrednosti viskoziteta. Za isti sastav goriva rađene su po dve šarže goriva, pri čemu je postignuto dobro slaganje rezultata. Ove probe goriva rađene su na *DRAIS* mešaču, na 60°C, u kome je efikasnost mešanja manja, te su nivoi viskoziteta dosta visoki.

Primena epoksidnog tipa umreživača u sistemima navedenih prepolimera daje rezultate koji su suprotni dobijenim rezultatima sa aziridinskim umreživačem, a što je posledica drugačije hemijske strukture.

Rezultati promena viskoziteta goriva na bazi ispitivanih prepolimera i epoksi umreživača, EPON-812, su prikazani na dijagramu sl.3.



Slika 3. Vremenska zavisnost viskoziteta KRG na bazi EPON-812 umreživača na 70°C

Uprkos znatno nižim vrednostima viskoziteta korišćenih homopolimera (Butarez CTL II i HC-434) u odnosu na viskozitet kopolimera i terpolimera (CTBN 1300x15 i PB-AN-MK), goriva na bazi homopolimera, posle dodatka umreživača (š-330, š-369 i š-373) su postala veoma viskozna, bez moći razlivanja (konzistencija šlaga). Goriva na bazi BD-AN-MK su pokazala izuzetno nizak početni viskozitet i sporu promenu vrednosti viskoziteta goriva. Ovakvi rezultati su nametnuli pretpostavku da EPON-812 nema dovoljnu rastvorljivost u nepolarnim homopolimerima, kao i slabije polarnom kopolimeru CTBN 1300x15 (š-566). Bolja kompatibilnost komponenata ostvarena je dodatkom polarnog trietilentetramina i dužim homogenizovanjem sa umreživačem. Znajući da je brzina reakcije umrežavanja relativno niska, EPON-a 812 je dodavan na početku procesa homogenizovanja, čime je znatno poboljšan kontakt između prepolimera i umreživača. Reakcija umrežavanja je katalizovana feriacetilacetonom.

Ovim izmenama sastav š-369 je urađen kao š-388, a sastav š-566 kao š-618, čime su znatno snižene početne vrednosti viskoziteta. Za sastav na bazi CTBN 1300x15, snižena je temperatura homogenizovanja sa 70°C na 60°C, čime je dodatno usporena promena viskoziteta (šarža 881). Konstatovano je da u ovom tipu goriva dodatak tetraciklina takođe povoljno utiče na produženje "pot life", što je objašnjeno formiranjem kompleksa sa prisutnim metalom iz katalizatora reakcije umrežavanja i usporavanjem reakcije umrežavanja, kao i ostvarivanjem bolje rastvorljivosti

između komponenata polimera [3]. Rezultati su prikazani na sastavima š-876 i š-882.

Sve komponente u sastavu goriva koje formiraju, bilo primarne, bilo sekundarne veze, sa ostalim komponentama u sastavu utiču i na vrednosti mehaničkih osobina. Komponente, korišćene za sniženje viskoziteta, zavisno od strukture menjaju mehaničke osobine pri zatezanju.

U tabeli 5 prikazane su mehaničke karakteristike karakterističnih sastava.

Tabela 5. Mehaničke osobine KRG na 25°C

Broj šarže	$\sigma_m$ (daN/cm <sup>2</sup> )	$\epsilon_m$ (%)	$\epsilon_p$ (%)	$E$ (daN/cm <sup>2</sup> )
388	15.35	27.4	29.0	86.25
618	16.50	25.4	29.7	113.60
881	16.30	26.1	28.3	106.20
824	10.20	25.1	29.8	59.82
876	11.53	29.1	32.3	58.74
874	15.53	24.1	26.9	105.73
875	14.61	28.4	31.4	82.15
877	8.77	38.5	43.4	45.0

Trietilentetramin u sastavima na bazi epoksidnog tipa umreživača, EPON 812, znatno povećava vrednosti zatezne čvrstoće u odnosu na sastave sa tetraciklinom. To je verovatno zbog toga što trietilentetramin, zbog manje voluminoznosti u odnosu na tetraciklin, omogućava da polimerni lanci budu bliži jedan drugom, a sa druge strane i zbog polarne veze sa amonijum perhloratom obezbeđuje viši nivo zatezne čvrstoće. Tetraciklin stvara kompleks sa gvožđem iz katalizatora reakcije umrežavanja, feriacetilacetona, dezaktivira ga i na taj način menja formiranje prostorne mreže. Kod sastava na bazi MAPO umreživača, dodatak anilina izaziva sniženje vrednosti zatezne čvrstoće i modula elastičnosti.

Poznavajući pravce promene mehaničkih osobina, potrebno je utvrditi do kojih količina se mogu koristiti predloženi dodaci, uzimajući u obzir nivo potrebnog viskoziteta, odnosno utvrditi optimalni odnos umreživača i podataka za određeni tip polimera.

## Zaključak

Viskozitet kompozitnog raketnog goriva, za definisani zapreminski udeo čvrste faze je određen prirodom prepolimera i umreživača, kao i odnosom ekvivalenata reagujućih grupa umreživača i prepolimera.

Polibutadienski homopolimeri, tipa Butarez CTL I, Butarez CTL II, umrežavani aziridinskim tipom umreživača (MAPO) daju sastave nižeg viskoziteta u odnosu na sastave sa epoksidnim tipom umreživača (EPON-812), suprotno terpolimeru na bazi butadiena, akrilonitrila i metakrilne kiseline. Viskoziteti sastava na bazi kopolimera butadiena i akrilonitrila su između ovih. Razlog za ovakvo ponašanje je kompatibilnost umreživača i prepolimera. Viskoziteti sastava goriva sa MAPO umreživačem su u skladu sa viskozitetima polaznih prepolimera. Za praktičnu primenu povoljno je koristiti sniženje temperature uz dodatak anilina za usporavanje reakcije umrežavanja. Anilin istovremeno snižava vrednosti zatezne čvrstoće i modula elastičnosti, uz povećanje vrednosti izduženja.

Kod jako viskoznih sastava na bazi homopolimer/EPON-812, uspešno sniženje viskoziteta se postiže dodatkom trietilentetramina i modifikovanjem procesa izrade, time što se EPON-812 dodaje na početku procesa homogenizovanja. Pri takvim uslovima se uspostavljaju povoljne sekundarne

veze između komponenata, a istovremeno ostvaruju veoma povoljne mehaničke osobine pri zatezanju. Veoma efikasan u sniženju viskoziteta je i tetraciklin, ali uz ostvarivanje nižih vrednosti zatezne čvrstoće.

### Literatura

- [1] SUNDBERG,H., SANDEN,R., *Viscosity Prediction of Composite HTPB Propellants Containing Aluminium Flakes*. 21st International Annual Conference of ICT, 1990, no.78, p.3.
- [2] FRENCH,M.D. Curing and Characteristics of Crosslinking Materials. *Chem Rubber and Technol.* 1969, no.42, p.92.
- [3] SANDEN, R, *Tetracycline, An Additive for Increasing Pot life of Composite Propellants*. Int. Jahrestag.-Fraunhofer-Inst Treib-Explosivstoffe, 1980, p.641-654.
- [4] SHORT, N.J., *Composite Propellants Containing Aziridinyl Curing Agent*. US Pat. 1973, no.3, p.759,764.

Rad primljen: 24.04.2000.god.