

Ispitivanje starenih elastičnih eksploziva na bazi pentrita i poliuretanskog veziva diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom i infracrvenom spektrofotometrijom

Dr Milena Stanković, dipl.inž.¹⁾

Mirjana Dimić, dipl.inž.¹⁾

Dr Milorad Blagojević, dipl.inž.²⁾

Dr Slobodan Petrović, dipl.inž.²⁾

Dragan Ignjatović, dipl.inž.³⁾

Elastični eksplozivi, izrađeni sa dva tipa antioksidansa veziva, ubrzano su starenj četiri meseca na 60 i 80 °C, i ciklusiranjem na -30 i +60 °C. Promene u uzorcima eksploziva za vreme procesa starenja ispitivane su metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC), a u vezivu metodom infracrvene spektrofotometrije (IR). DSC analize su potvrdile dobru termijsku stabilnost ispitivanih uzoraka. IR analize veziva su pokazale promene koje ne predstavljaju važne hemijske reakcije. Nije bilo razlike ni u termijskim osobinama elastičnih eksploziva niti u strukturi polimera u odnosu na tip upotrebljenog stabilizatora i način starenja.

Ključne reči: elastični eksplozivi, pentrit, poliuretansko vezivo, starenje, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, infracrvena spektrofotometrija.

Uvod

PLASTIČNI eksplozivi predstavljaju eksplozivne smeše kojima vezivna komponenta daje plastičnost (konzistencija slična plastelinu) u širem opsegu temperatura na kojima je moguća primena, omogućavajući ručno oblikovanje i postavljanje uz objekt, ili oko objekta primene (rušenje, sečenje, miniranje). Elastični eksplozivi (EE) se dobijaju ili posebnom tehnologijom, ili dodavanjem umreživača u izrađeni plastični eksploziv i propuštanjem mase između valjaka. Obe vrste eksploziva, zbog visoke cene izrade, koriste se za specijalne namene.

Proizvedene plastične i elastične eksplozive karakterišu eksplozivni, fizički, hemijski, termijski i drugi parametri. Prirodno ili ubrzano starenj eksplozivi se periodično ispituju radi predviđanja veka upotrebljivosti [1-5]. Rezultati ispitivanja određenih plastičnih eksploziva sa poliuretanskim vezivima su pokazali da polimerna komponenta degradira brže od eksplozivne [6]. Proces starenja je potrebno kvantifikovati, da bi se preciziralo posle kojih vremensko-temperaturnih uslova će željene osobine još uvek biti unutar opsega tolerancije, odnosno, da bi se pouzdano predvideo vek upotrebljivosti.

Kinetika razgradnje za jednostavan model slučajnog kidanja lanca uretanskog i fluorpolimernog veziva u sastavu eksploziva daje aktivacionu energiju od 48,56 kJ/mol i 46,84 kJ/mol, respektivno. Ovaj model predviđa vek

upotrebe eksplozivnog sastava od \approx 17,5 do 60 godina respektivno, pod najnepovoljnijim eksploatacionim uslovima [1,2]. Među brojnim ispitivanjima, koja se vrše radi predviđanja veka upotrebe, nalaze se i ispitivanja koja se zasnivaju na primeni kinetičkih analiza i praćenju gubitka mase [1].

Namena ovog eksperimenta je bila da se u uzorcima elastičnih eksploziva prati uticaj antioksidansa veziva ("MB"- "99" i "Ph β -NA"- "99"), koji se ubrzano stare, u određenom vremenskom periodu, na promene termijskih karakteristika elastičnih eksploziva, primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) [7] i promene strukture veziva, primenom metode infracrvene spektrofotometrije (IR) [8], koje će se ekstrahovati iz nestarenih i starenih uzoraka. Takođe je interesantno videti uticaj načina starenja na ispitivane osobine starenih uzoraka elastičnih eksploziva.

Eksperimentalni deo

U dva uzorka plastičnih eksploziva na bazi pentrita i poliuretanskog veziva, s antioksidansima veziva (4,5-dimetil-3-merkaptobenzimidazol, označen kao "MB"- "99", i fenil β -naftil amin, označen kao "Ph β -NA"- "99"), dodato je još umreživača i masa je ručno propuštena između valjaka. Sastavi uzoraka dobijenih elastičnih

¹⁾ Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

²⁾ Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Karnegijeva 4

³⁾ "Trajal" korporacija, 38000 Kruševac

eksploziva prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Sastavi uzoraka elastičnih eksploziva

Uzorak EE	Sadržaj pentrita (mas %)	Sadržaj poliuretanskog veziva (mas %)	Sadržaj stabilizatora (mas %)	Sadržaj umreživača* (mas %)
Elastični eksploziv "MB" Uzorak 1	84,1	13,2	0,2	2,5
Elastični eksploziv "Ph β-NA" Uzorak 2	84,1	13,2	0,2	2,5

*MDI- umreživač diizocijanat-difenilmetan, polioli polioksiipropilen triol, katalizator stanooktoat;

Približno 50 g uzoraka elastičnog eksploziva (EE) je ubrzano stareno na $60 \pm 0,1$ i $80 \pm 0,1$ °C, u otvorenim epruvetama u blokovima, i ciklusiranjem na -30 i $+60$ °C u komorama, u toku 20 nedelja. U toku starenja menjala se boja uzoraka, od bele do svetlonarandžaste kod uzoraka sa MB stabilizatorom (uzorak 1), do svetlocrvene kod uzoraka sa Ph β-NA stabilizatorom (uzorak 2). Intenzitet obojenja se povećavao s porastom temperature i produženjem vremena izlaganja uzoraka.

Uzorci su posle svake 4 nedelje starenja analizirani na diferencijalnom skenirajućem kalorimetru. Posle svake 4 nedelje starenja iz uzoraka je ekstrahovano vezivo i analizirano pomoću infracrvene spektrofotometrije.

Infracrvena spektrofotometrijska analiza polimernih veziva, ekstrahovanih iz EE, vršena je iz uzorka filma na kalijum-bromidu.

Ispitivanja na DSC [7,9] su vršena u inertnoj atmosferi azota, pri protoku od 50 ml/min. Brzina zagrevanja je bila 10 °C/min. Uzorci su smešteni u Al posudice i hermetički zatvarani. Masa uzorka je bila približno 1 mg eksploziva. Temperaturni opseg je bio od 50 °C do 250 °C.

Proračun kinetičkih parametara kod DSC vrši se polazeći od Arenijusove jednačine:

$$k = Z e^{-Ea/RT} \quad (1)$$

gde su: k - konstanta brzine reakcije, 1/s, Z - predeksponencijalni faktor, 1/s, Ea - energija aktivacije, kJ/mol, R - univerzalna gasna konstanta, 8,314 J/molK, T - temperatura, K, i izraza za brzinu reakcije:

$$-dc/dt = kc^n \quad (2)$$

gde su: c - koncentracija reaktanta, n - red reakcije.

Vrednost c se dobija iz parcijalne toplote, $\Delta H_{parcijal}$, do temperature T . Izračunava se kao odnos površina ispod DSC krive, do temperature T , i ukupne površine pika:

$$c = \Delta H_{parcijal} / \Delta H \quad (3)$$

Za izračunavanje tri nepoznate, k , Ea , n , primenjuje se multilinearne regresija.

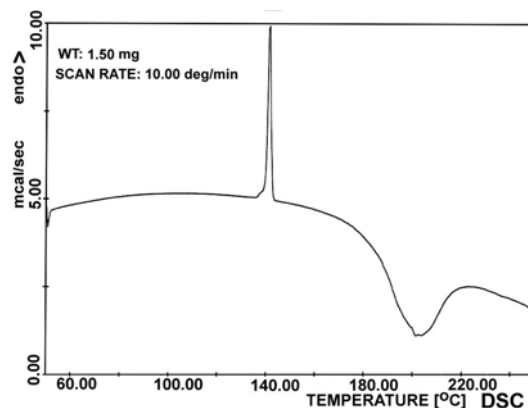
Uzorci EE su analizirani korišćenjem dinamičke DSC. Termogram pentrita dobijen DSC analizom prikazan je na sl.1. Podaci o DSC ispitivanjima pentrita dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Podaci o DSC ispitivanjima pentrita

Endotermni pik	Egzotermni pik
----------------	----------------

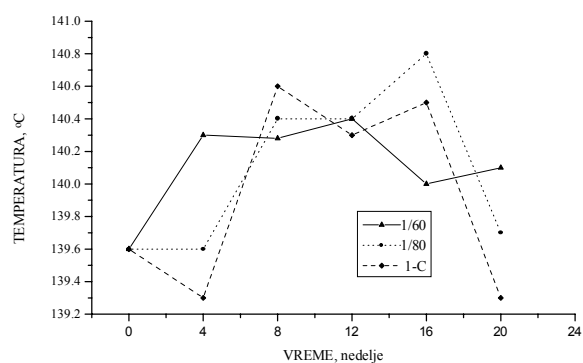
T_o (°C)	ΔH (J/g)	T_o (°C)	ΔH (J/g)	$\ln(k_o)$ (1/s)	Ea (kJ/mol)	n
140,2	141,7	185,7	-819,1	68,44±1,5	278,9±6,0	1,54±0,0

T_o -temperatura početka promene, °C

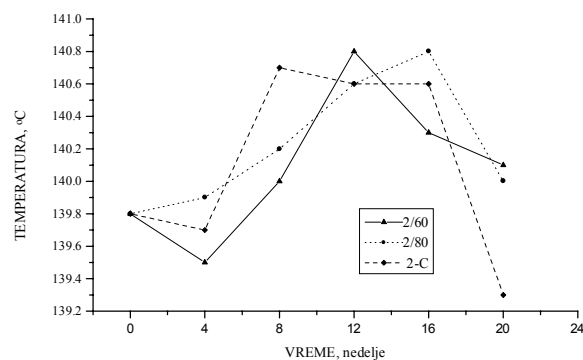


Slika 1. DSC termogram pentrita

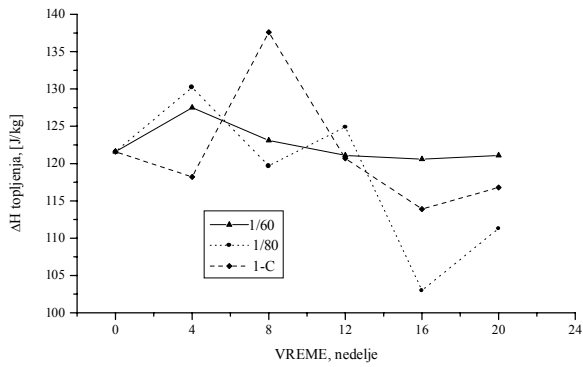
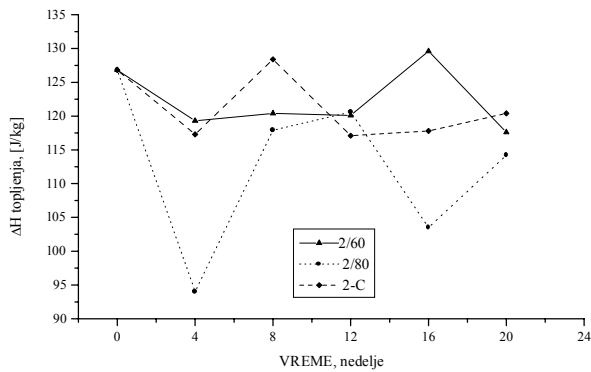
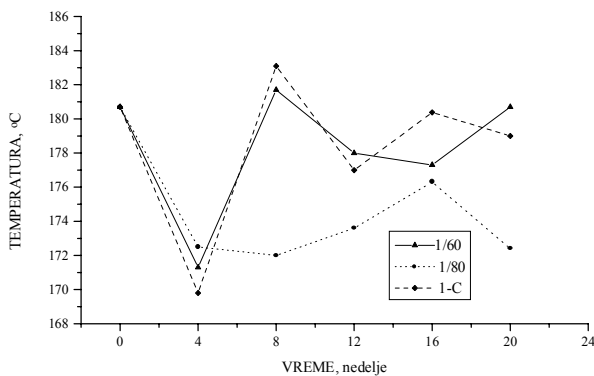
Na uzorku polimernog veziva nije bilo nikakvih promena u ispitivanom intervalu temperatura. Podaci o endotermnom i egzotermnom pik nestarenih i starenih uzoraka elastičnih eksploziva, kao i kinetički parametri dekompozicije, prikazani su na slikama 2-15, respektivno.



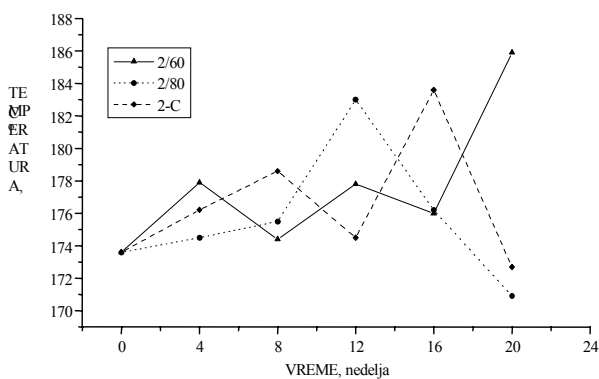
Slika 2. Temperature topljenja nestarenog i starenih uzoraka 1



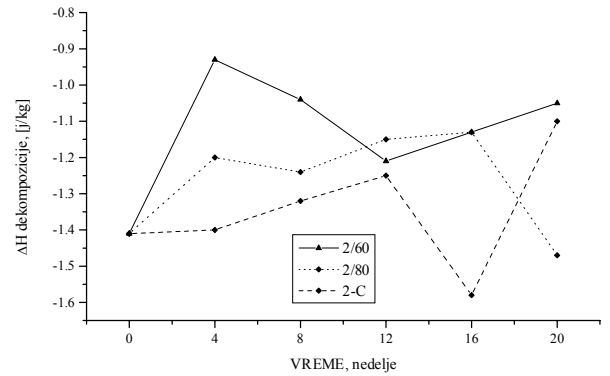
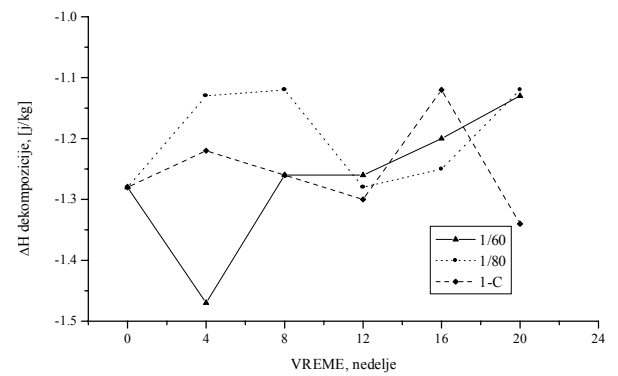
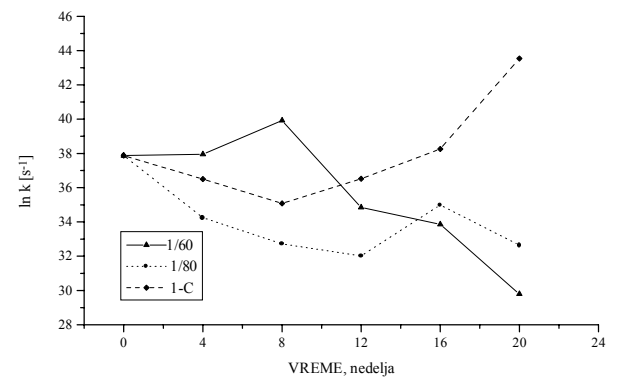
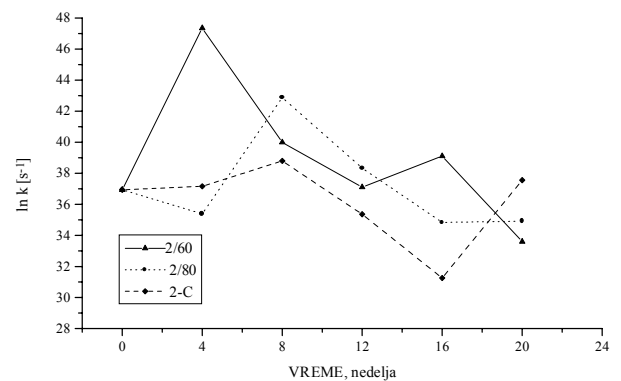
Slika 3. Temperature topljenja nestarenog i starenih uzoraka 2

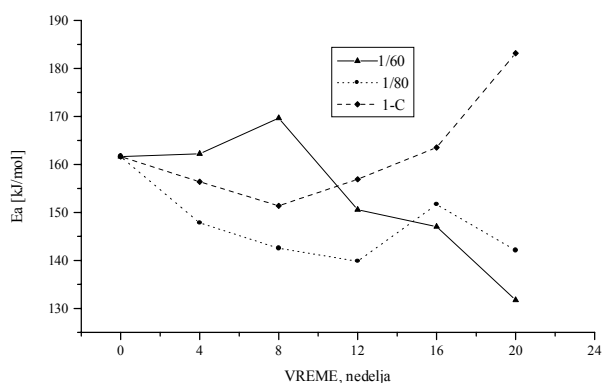
Slika 4. ΔH topljenja nestarenog i starenih uzoraka 1Slika 5. ΔH topljenja nestarenog i starenih uzoraka 2

Slika 6. Temperature dekompozicije nestarenog i starenih uzoraka 1

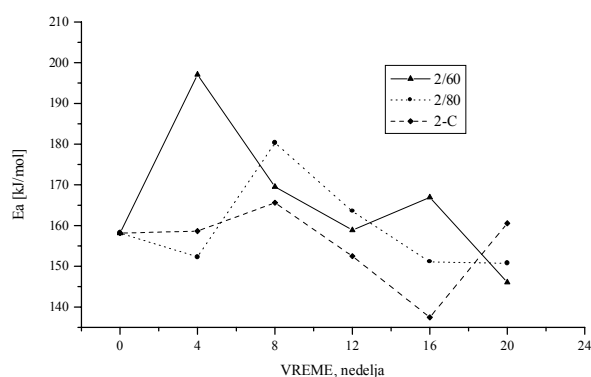


Slika 7. Temperature dekompozicije nestarenog i starenih uzoraka 2

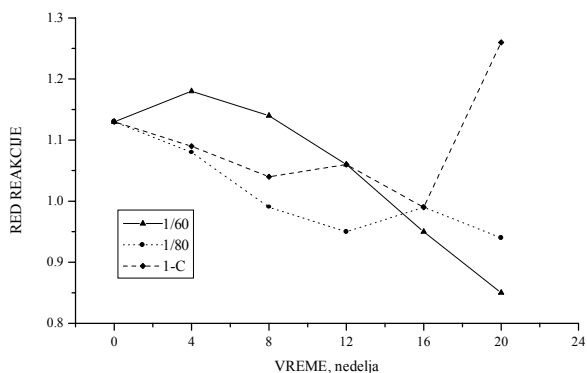
Slika 8. ΔH dekompozicije nestarenog i starenih uzoraka 1Slika 9. ΔH dekompozicije nestarenog i starenih uzoraka 2Slika 10. $\ln k$ nestarenog i starenih uzoraka 1Slika 11. $\ln k$ nestarenog i starenih uzoraka 2



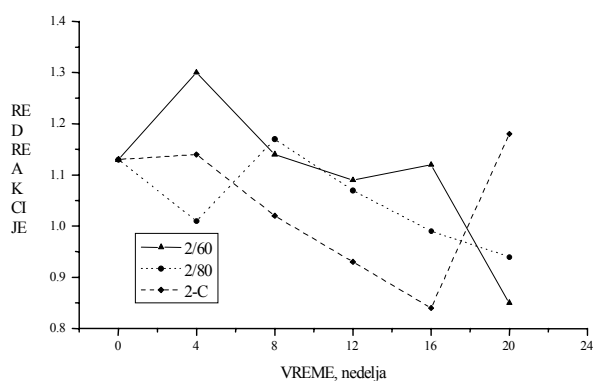
Slika 12. Energije aktivacije nestarenog i starenih uzoraka 1



Slika 13. Energije aktivacije nestarenog i starenih uzoraka 2



Slika 14. Redovi reakcija dekompozicije nestarenog i starenih uzoraka 1

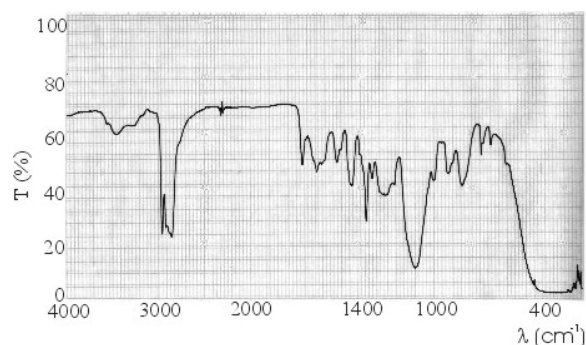


Slika 15. Redovi reakcija dekompozicije nestarenog i starenih uzoraka 2

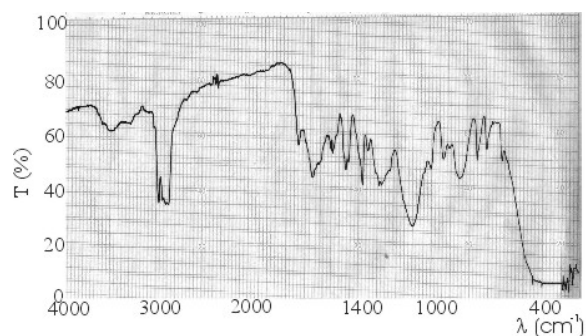
Pentrit, energetska komponenta svih eksplozivnih sastava, ima više vrednosti T_0 i ΔH endoterma topljenja i T_0 egzoterma dekompozicije, a niže vrednosti ΔH egzoterma u poređenju s elastičnim eksplozivima. Vrednosti $\ln k$, E_a i n su niže za EE u poređenju sa pentritom. Ne postoji

pravilnost promene parametara dobijenih DSC analizom u zavisnosti od vremena starenja. Promena E_a starenih uzoraka u odnosu na nestarene uzorke govori o ubrzanju reakcije dekompozicije pri starenju. Reakcije dekompozicije su približno prvog reda, jer se vrednosti n kreću oko 1.

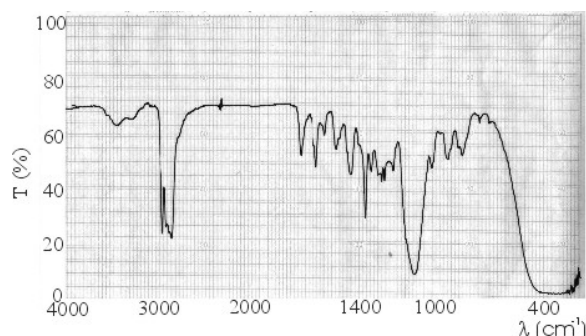
U izgledu IR spektara ekstrahovanih poliuretanskih veziva iz elastičnih eksploziva zapažene su izvesne promene kod svih uzoraka izloženih ubrzanom starenju. Međutim, te promene ne indukuju nastajanje ili nestajanje pojedinih pikova koji bi ukazali na odvijanje značajnih hemijskih procesa, tj. promene strukture. Starenjem dolazi do promene oblika i veličine pojedinih pikova, promene odnosa i veličine dva susedna pika – koji odgovaraju istim funkcionalnim grupama. Na slikama 16-21 prikazani su IR spektri veziva ekstrahovanih iz uzorka 1 i 2 pre starenja, i nakon 20 nedelja starenja na 80 °C i ciklusiranjem na -30 i +60 °C, gde su promene na spektrima najuočljivije.



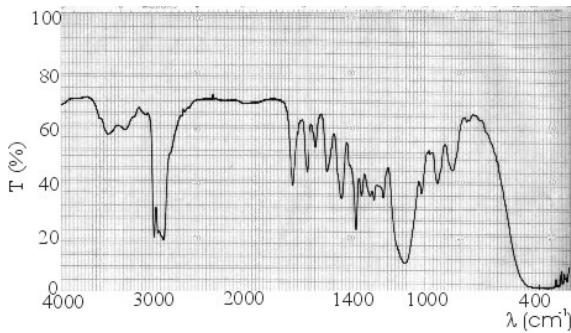
Slika 16. IR spektar veziva iz uzorka 1



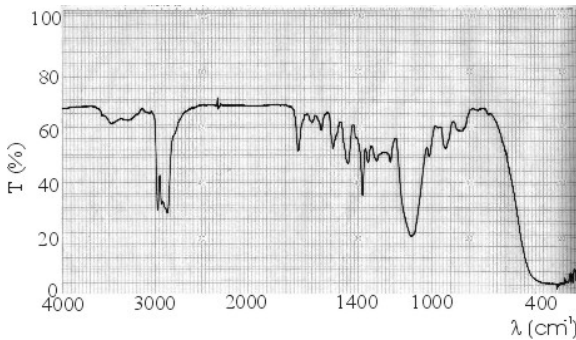
Slika 17. IR spektar veziva iz uzorka 1 starenog na 80°C 20 nedelja



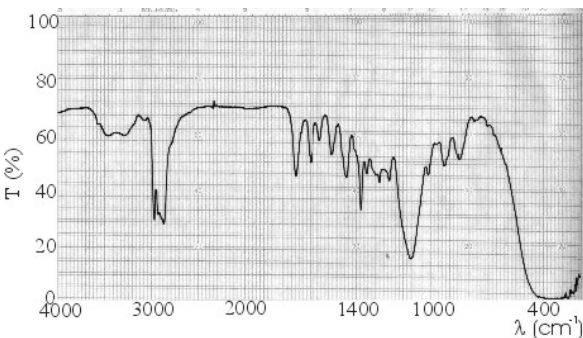
Slika 18. IR spektar veziva iz uzorka 1 starenog ciklusiranjem 20 nedelja



Slika 19. IR spektar veziva iz uzorka 2



Slika 20. IR spektar veziva iz uzorka 2 starenog na 80°C 20 nedelja



Slika.21. IR spektar veziva iz uzorka 2 starenog ciklusiranjem 20 nedelja

Poliuretan ima sledeću strukturnu formulu:



Najuočljivije su promene u uretanskoj vezi čiji se pik javlja na talasnoj dužini 1630 cm^{-1} , kao i na kiseoniku estarske veze $-R-O-CO-$ kojoj odgovara više pikova u području $1200-1300\text{ cm}^{-1}$.

Zaključak

Ubrzanim starenjem elastičnih eksploziva uzorci su promenili boju od bele do svetlonarandžaste, kod uzoraka sa oznakom 1, sa stabilizatorom "MB"-99", do svetlocrvene,

kod uzoraka sa oznakom 2, sa stabilizatorom "Ph β-NA"-99".

DSC analiza nestarenih i starenih uzoraka elastičnih eksploziva je pokazala da su oni termijski stabilni, da se dodatkom veziva u pentrit snižavaju vrednosti n , $\ln(k_0)$, Ea i T početka dekompozicije, dok ΔH raste. Reakcija dekompozicije se odvija po prostom mehanizmu kod svih uzoraka, približno prvog reda.

IR analizom nestarenih i starenih uzoraka elastičnih eksploziva uočene se promene oblika i veličine pojedinih pikova, cepanje pikova, promene odnosa u veličini dva susedna pika itd. Najveće promene su na pikovima koji odgovaraju uretanskoj vezi i vezi estarskog kiseonika sa susednim atomima. Promene su uočljivije s povećanjem dužine vremena starenja, tj. najizrazitije su kod uzoraka 20 nedelja starenih. Način starenja nema uticaja na ispitivane karakteristike. DSC i IR metode analize mogu se koristiti za ispitivanje prirodno starenih i ubrzano starenih elastičnih eksploziva na bazi pentrita i poliuretanskog veziva, kao dopuna standardnim metodama ispitivanja, pri predviđanju veka upotrebljivosti. Ove metode su naročito pogodne pri istraživanjima, kada se proizvode sastavi u malim količinama, i kad se raspolaze malim masama uzoraka.

Literatura

- [1] HOFFMAN,D.M., CALEY,L.E. *Dynamic Mechanical and Molecular Weight Measurements on Polymer Bonded Explosives from Thermally Accelerated Aging Tests. II. A Poly(Ester-Urethane) Binder*. NTIS No: UCRL-85120(V.2)/XAB, 1981.
- [2] HOFFMAN,D.M., CALEY,L.E. *Dynamic Mechanical and Molecular Weight Measurements on Polymer Bonded Explosives from Thermally Accelerated Aging Tests. I. Fluoropolymer Binders*. NTIS No: UCRL-85120(V.1)/XAB, 1981.
- [3] WANG,P.S., HALL,G.F. *Friction and Impact Sensitivities of Explosives: A Comparative Study*. NTIS No: DE88012864/HDM, 1988.
- [4] RENNER,R.H. *Effect of Moisture Level in PEW-109(E) (Plastic-Bonded Explosive) Mixes on the Aging of the Cured Explosive*. NTIS No: AD-A190 200/6/HDM, 1987.
- [5] BOCKSTEINER,G., WHELAN,D.J. *Effect of Ageing on PEW-115 (Aust.), PEN-103 and PEN-105*. NTIS No: AD-A304 206/6/HDM, 1995.
- [6] HOYLE,G.L., NELSON,C.E. *Investigation of the Degradation and Stabilization of Polymer Systems*. NTIS No: AD-A210 362/0/HDM, 1989.
- [7] STANKOVIĆ,M. *Termijska karakterizacija uzoraka eksplozivnih materija pomoću diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra i termogravimetrijskog analizatora*. Int. dok. IS-042106 VTI VJ, Beograd, 1997.
- [8] SNO 6574/97. *Plastični eksploziv*. Int.dok.
- [9] NAUGHTON,J., MORTIMER,C. *Differential Scanning Calorimetry*. The Perkin-Elmer Corporation. USA. L-604.

Rad primljen: 16.4.2002.god.

