

## Ispitivanje ubrzano starenih kompozitnih eksploziva na bazi pentrita i poliuretanskog veziva

Dr Milena Stanković, dipl.inž.<sup>1)</sup>  
Mirjana Dimić, dipl.inž.<sup>1)</sup>  
Dr Milorad Blagojević, dipl.inž.<sup>2)</sup>  
Dr Slobodan Petrović, dipl.inž.<sup>2)</sup>

Istraživanje obuhvata kompozitne eksplozive na bazi pentrita i poliuretanskog veziva koji su ubrzano starenjeni na temperaturama od 60 i 80 °C. Pri starenju polimerna komponenta brže degradira u odnosu na pentrit. Promene nastale starenjem su ispitane metodom DSC. Pomoću IR su praćene promene nastale na vezivu ekstrahovanom iz uzoraka. Analiza uzoraka DSC je pokazala da su uzorci termijski stabilni. Reakcija dekompozicije je približno prvog reda. IR analizom veziva iz uzoraka uočene su promene oblika i veličine pojedinih pikova, cepanje pikova, promene odnosa u veličini dva susedna pika itd. Promene ne ukazuju na odvijanje značajnih hemijskih procesa, tj. promene u strukturi veziva.

*Ključne reči:* Kompozitni elastični eksplozivi, kompozitni plastični eksplozivi, pentrit, poliuretansko vezivo, starenje, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), infracrvena spektrofotometrija (IR).

### Uvod

KOMPOZITNI eksplozivi su smeša brizantnog, kristalnog eksploziva i polimernog veziva, sa ili bez inertnih dodataka. Kompozitni eksplozivi na bazi pentrita i poliuretanskog veziva počeli su da se izučavaju pre dve decenije [1-4], i kao originalno rešenje industrijski se proizvode u Jugoslaviji već duže od 15 godina.

Karakterizacija kompozitnih eksploziva posle proizvodnje obuhvata određivanje fizičko-hemijskih, eksplozivnih i termijskih parametara. Od termijskih parametara se određuje: temperatura topljenja eksploziva, parametri i kinetika dekompozicije, kao i njihova termijska stabilnost. Prirodno starenjeni uzorci, kao i uzorci ubrzano starenjeni na povišenim temperaturama, periodično se ispituju radi predviđanja veka upotrebljivosti [5-9]. 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.

U prirodno ili ubrzano starenim uzorcima kompozitnih eksploziva, polimerne komponente brže degradiraju od eksplozivnih [10], što može uzrokovati promenu distribucije molekularnih masa polimernog veziva, slabljenje mehaničkih osobina kompozitnih eksploziva i promenu njihovih fizičkih, detonacionih i kinetičkih parametara.

Kinetika razgradnje za jednostavan model slučajnog kidanja lanca uretanskog i fluoropolimernog veziva u sastavu eksploziva daje aktivacionu energiju od 48,56 kJ/molu i 46,84 kJ/molu, respektivno. Ovaj model predviđa vek upotrebe eksplozivnog sastava približno od 17,5 do 60 godina, respektivno, pod najnepovoljnijim eksploatacionim

uslovima [5,6]. Među ostalim ispitivanjima, radi predviđanja veka upotrebe, nalaze se i ispitivanja koja se zasnivaju na primeni kinetičkih analiza i praćenju gubitka mase [9].

Cilj istraživanja je bio da se u uzorcima kompozitnih eksploziva, elastičnog i plastičnih, na bazi pentrita i poliuretanskog veziva, bez stabilizatora (antioksidansa veziva), koji ubrzano stare u određenom vremenskom periodu, prati uticaj starenja na promene termijskih karakteristika kompozitnih eksploziva (primenom DSC), [11] i promene strukture veziva (primenom metode IR), koje će se ekstrahovati iz nestarenih i starenih uzoraka [12].

### Ekperimentalni deo

Za ispitivanja su izabrani elastični eksploziv proizveden 1996. god. (uzorak 1, elastični "96") i dva plastična eksploziva na bazi pentrita i poliuretanskog veziva proizvedeni 1998. god. (uzorak 2, plastični "98") i 1985. god. (uzorak 3, plastični "85").

Sastavi uzoraka i oznake su prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Sastavi kompozitnih eksploziva

Uzorak kompozitnog eksploziva	Sadržaj pentrita, mas %	Sadržaj poliuretanskog veziva, mas %
1, elastični "96"	85	15*
2, plastični "98"	85	15*
3, plastični "85"	85	14-15**

Legenda:

\* MDI – diizocijanat-difenilmetan kao umreživač, polioli je polioksi-propilentriol, katalizator je kalaj (II)-oktoat;

\*\* TDI – toluen diizocijanat kao umreživač, polioli je polioksi-propi-

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

<sup>2)</sup> Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Karnegijeva 4

lendiol+triol, katalizator je gvožđe (III)-acetilacetonat

Uzorci od 10 g kompozitnih eksploziva su ubrzano stareni na 60 i 80 °C, u blokovima, u otvorenim epruvetama, 7, 14 i 21 dan. Tokom starenja menjala se boja uzoraka, od bele do svetlo narandžaste. Intenzitet obojenja se povećavao sa povišenjem temperature i produženjem vremena izlaganja uzoraka povišenoj temperaturi. Usled promene boje uzoraka, starenje je prekinuto dvadeset prvog dana, i izvršena je karakterizacija uzoraka.

Uzorci kompozitnih eksploziva su analizirani pre starenja i posle 7., 14. i 21. dana starenja, pomoću dinamičke DSC analize. Ispitivanja su vršena na Perkin-Elmer diferencijalnom skenirajućem kalorimetru (DSC-4), pri protoku azota od 50 ml/min. Uzorci mase eksploziva od približno 1 mg su hermetički zatvarani u Al posudice i ispitivani u temperaturnom intervalu od 50 do 250 °C, pri

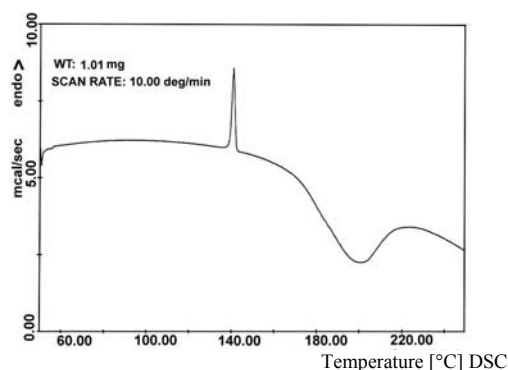


Tabela 3. Podaci o endotermnom pik nestarenih i starenih uzoraka kompozitnih eksploziva

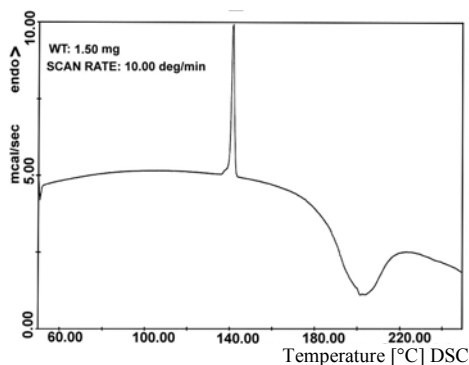
Uzorak kompozitnog eksploziva	Nestaren		Staren na 60 °C, dani						Staren na 80 °C, dani					
	$T_o$ °C	$\Delta H$ J/g	7		14		21		7		14		21	
			$T_o$ °C	$\Delta H$ J/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ J/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ J/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ J/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ J/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ J/g
1, elastični "96"	139,2	116,9	139,7	119,0	139,7	117,2	139,2	117,7	139,5	123,9	139,6	114,9	139,7	116,4
2, plastični "98"	139,8	116,7	139,8	128,7	140,1	120,0	140,2	122,2	139,8	132,4	140,0	120,0	139,9	124,0
3, plastični "85"	139,2	116,9	139,3	124,6	139,2	112,6	138,4	117,2	139,6	126,5	139,4	119,9	139,3	113,8

brzini grejanja ( $\beta$ ) od 10 °C/min.

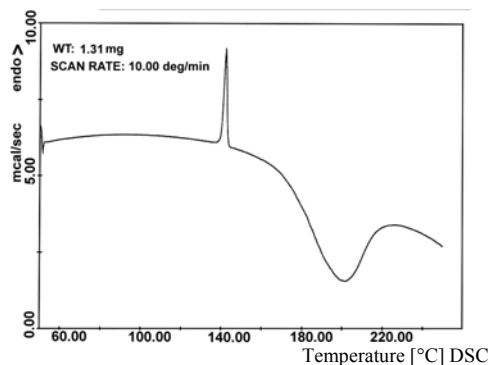
Iz uzoraka kompozitnih eksploziva su ekstrahovana veziva [12] i analizirana pomoću infracrvenog spektrofotometra, Perkin-Elmer 783. IR analiza polimernih veziva je vršena iz uzorka filma na KBr.

## Rezultati i diskusija

Termogrami pentrita i nestarenog uzorka 1 i starenih uzoraka 21 dan na 60 i 80 °C prikazani su na slikama od 1-4.

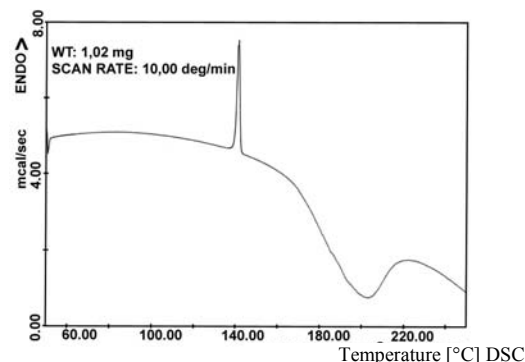


Slika 1. DSC termogram pentrita



Slika 2. DSC termogram nestarenog elastičnog eksploziva

Slika 3. DSC termogram 21 dan starenog elastičnog eksploziva na 60 °C



Slika 4. DSC termogram 21 dan starenog elastičnog eksploziva na 80 °C

Rezultati dobijeni DSC ispitivanjima pentrita dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Podaci o DSC ispitivanjima pentrita

Sirovina	Endotermni pik				Egzotermni pik		
	$T_o$ °C	$\Delta H$ J/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ J/g	$\ln(k_o)$ 1/s	$E_a$ KJ/mol	$n$
Pentrit	140,2	141,7	185,7	819,1	68,44±1,5	278,9±6,0	1,54±0,0

Legenda:  $T_o$ -temperatura početka promene, °C,  $\Delta H$ -promena entalpije, J/g.

Uzorak polimernog veziva nije dao nikakve promene u ispitivanom intervalu temperatura.

Podaci o endotermnim i egzotermnim pikovima nestarenih i starenih uzoraka kompozitnih eksploziva prikazani su tabelama 3 i 4.

Proračun kinetičkih parametara kod DSC [13] izveden je na osnovu Arenijusove jednačine:

$$k = Z e^{-E_a/RT}$$

gde su:  $k$ - konstanta brzine reakcije, 1/s,  $Z$ -predeksponencijalni faktor, 1/s,  $E_a$ - energija aktivacije, KJ/mol-u,  $R$ -univerzalna gasna konstanta, 8,314 J/molK,  $T$ - temperatura K,

i izraza za brzinu reakcije:

$$-dc/dt=kc^n$$

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

poliuretanskim vezivom. Naime, plastičnim eksplozivima

**Tabela 4.** Podaci o egzotermnom piku nestarenih i starenih uzoraka kompozitnih eksploziva

Uzorak kompozitnog eksploziva	Nestaren		Staren na 60 °C, dani						Staren na 80 °C, dani					
			7		14		21		7		14		21	
	$T_o$ °C	$\Delta H$ kJ/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ kJ/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ kJ/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ kJ/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ kJ/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ kJ/g	$T_o$ °C	$\Delta H$ kJ/g
1, elastični '96"	175,1	-1,39	176,9	-1,38	175,2	-1,25	172,9	-1,42	178,0	-1,28	177,7	-1,22	174,2	-1,33
2, plastični '98"	174,3	-0,97	185,6	-1,02	184,0	-1,17	171,6	-1,22	181,0	-1,35	182,1	-1,16	172,7	-1,21
3, plastični '85"	174,4	-1,08	182,4	-1,20	177,6	-1,20	172,9	-1,29	180,6	-0,83	186,6	-1,07	171,7	-0,94

**Tabela 5.** Kinetički parametri dekompozicije kompozitnih eksploziva

Uzorak	Nestaren			Staren na 60 °C, dani									Staren na 80 °C								
				7			14			21			7			14			21		
	$\ln(k_o)$ 1/s	$Ea$ kJ/mol	$n$	$\ln(k_o)$ 1/s	$Ea$ kJ/mol	$n$	$\ln(k_o)$ 1/s	$Ea$ kJ/mol	$n$	$\ln(k_o)$ 1/s	$Ea$ kJ/mol	$n$	$\ln(k_o)$ 1/s	$Ea$ kJ/mol	$n$	$\ln(k_o)$ 1/s	$Ea$ kJ/mol	$n$	$\ln(k_o)$ 1/s	$Ea$ kJ/mol	$n$
1.	41.79	176.4	1.13	41.63	176.5	1.25	41.79	177.15	1.16	41.61	175.3	1.23	40.71	172.8	1.11	44.17	185.8	1.28	36.61	156.9	1.1
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
2.	31.79	138.9	0.82	44.87	189.1	1.13	38.05	163.79	1.05	32.84	143.3	0.99	37.09	159.1	1.13	35.69	154.3	1.01	31.85	139.13	1.01
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
3.	37.79	161.0	1.07	45.44	191.2	1.23	38	162.55	1.18	33.12	143.9	1	35.71	154.23	0.96	38.88	166.7	1.03	33.61	145.79	1.02
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±

Legenda: 1. Elastični pentritski eksploziv '96,  
2. Plastični pentritski eksploziv '98,  
3. Plastični pentritski eksploziv '85

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

$$c = \Delta H_{\text{parcijal}} / \Delta H$$

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

Kinetički parametri dekompozicije kompozitnih eksploziva su prikazani u tabeli 5.

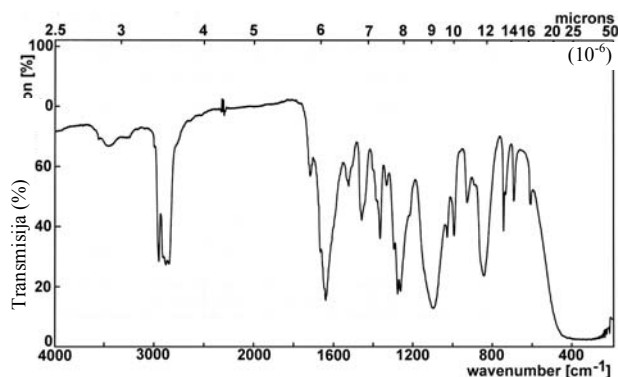
Pentrit, kao osnovna energetska komponenta kompozitnih eksploziva, ima više vrednosti  $T_o$  i  $\Delta H$  endotermnog pika (topljenje) nego bilo koji od tri uzorka kompozitnih eksploziva. Za egzotermni pik (dekompozicije) isto važi za  $T_o$  ali suprotno za  $\Delta H$ . Konstanta brzine reakcije, energija aktivacije i red reakcije su viši za pentrit u poređenju sa kompozitnim eksplozivima. Pri starenju kompozitnih eksploziva ne mogu se uočiti nikakve pravilnosti u promenama parametara dobijenih DSC analizama. Porast  $Ea$  starenih uzoraka u odnosu na nestarene uzorke ukazuje da se reakcija termijskih razlaganja starenih eksploziva odvija brže.

Kinetički parametri dekompozicije nestarenog i starenog elastičnog eksploziva su približno jednaki. Ovi uzorci su termijski veoma stabilni što potvrđuje činjenica da se vrednosti energije aktivacije i konstante brzine reakcije u procesu starenja zanemarljivo malo menjaju. Prema tome, faza u izradi elastičnih eksploziva, koja sledi nakon proizvodnje plastičnih, ima značajnu ulogu u termijskoj stabilnosti elastičnih pentritskih kompozitnih eksploziva sa

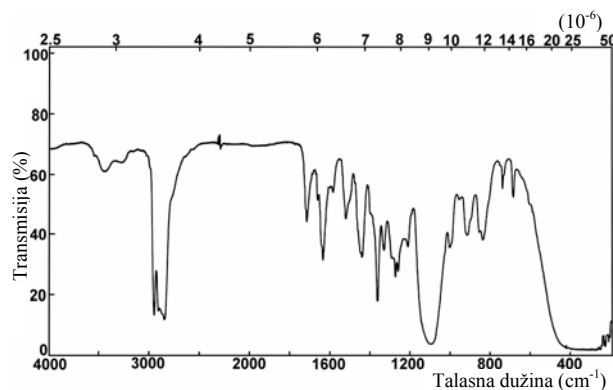
se dodaje MDI, proces umrežavanja se nastavlja, i ručnim propuštanjem elastičnog eksploziva između valjaka dobija se željena debljina krajnjeg proizvoda koji je pokazao dobru termijsku stabilnost.

S obzirom da se vrednosti  $n$  neznatno menjaju, može se reći da se reakcija dekompozicije odvija po prostom mehanizmu, približno prvog reda.

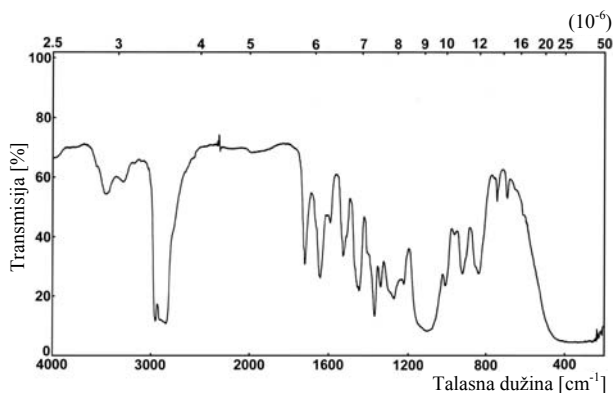
U izgledu IR spektara ekstrahovanih poliuretanskih veziva iz plastičnih eksploziva zapažene su izvesne promene kod svih uzoraka izloženih ubrzanom starenju. Te promene ne indukuju nastajanje ili nestajanje pojedinih pikova koji bi ukazali na odvijanje značajnih hemijskih procesa, tj. promene strukture. Starenjem dolazi do promene oblika i veličine pojedinih pikova, promene odnosa i veličine dva susedna pika – koji odgovaraju istim funkcionalnim grupama. Na slikama od 5-7 prikazani su IR spektri jednog veziva iz uzorka 1, pre i posle starenja na 60 i 80 °C. Uočene su najizrazitije promene nakon 21. dana starenja.



Slika 5. IR spektar veziva iz nestarog uzorka



Slika 6. IR spektar veziva iz uzorka 1 starenog na 60 °C 21 dan



Slika 7. IR spektar veziva iz uzorka 1 starenog na 80 °C 21 dan

Poliuretan ima sledeću strukturnu formulu:



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

### Zaključak

Ubrzanom starenjem kompozitnih eksploziva uzorci su promenili boju od bele do svetlo narandžaste.

DSC analiza nestarenih i starenih uzoraka kompozitnih eksploziva je pokazala da su oni termijski stabilni, da se dodatkom veziva u pentrit snižavaju vrednosti  $n$ ,  $\ln(k_0)$ ,  $E_a$  i  $T$  početka dekompozicije, dok  $\Delta H$  raste.

Kinetički parametri dekompozicije nestarenog i starenog uzorka elastičnog eksploziva su približno jednaki. Ovi uzorci su termijski veoma stabilni. Starenjem se vrednost energije aktivacije zanemarljivo malo menja, što znači da reakcija degradacije ne postaje izrazito brža. Prema tome, faza u proizvodnji elastičnih eksploziva, koja sledi posle proizvodnje plastičnih, ima značajnu ulogu u termijskoj stabilnosti elastičnih pentritskih kompozitnih eksploziva sa poliuretanskim vezivom.

Reakcija dekompozicije kod svih uzoraka se odvija po prostom mehanizmu približno prvog reda.

IR analizom nestarenih i starenih uzoraka kompozitnih 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 sa produženjem vremena starenja.

Radi sticanja potpunije slike o uticaju procesa starenja na karakteristike kompozitnih eksploziva, ubrzano starenje treba da se nastavi do pojave drastičnih promena u parametrima dekompozicije, tj. u strukturi kompozitnih eksploziva, odnosno veziva, koje će se uočiti DSC i IR analizom.

DSC i IR metode analize mogu da se koriste za ispitivanje prirodno i ubrzano starenih kompozitnih 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 sa malim masama uzoraka.

### Literatura

- [1] BLAGOJEVIĆ, M. Proučavanje mogućnosti primene poliuretana kao veziva za dobijanje kompozitnih plastičnih eksploziva. *Naučnotehnički pregled*, 1979, vol.29, no.1, p.33-39.
- [2] BLAGOJEVIĆ M. Plastični eksplozivi na bazi heksogena i poliuretana kao veziva. *Naučnotehnički pregled*, 1980, vol.30, no.8, p.17-22.
- [3] BLAGOJEVIĆ M. Ponašanje plastičnih veziva na bazi poliuretana kao veziva u temperaturnom intervalu  $-30, +50$  °C. *Naučnotehnički pregled*, 1988, vol.33, no.8, p.37-41.
- [4] BLAGOJEVIĆ M. Uticaj veličine i oblika kristala RDX na eksplozivne karakteristike PE na bazi poliuretana. *Naučnotehnički pregled*, 1985, vol.35, no.9, p.14-17.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] WANG, P.S., HALL, G.F. *Friction and Impact Sensitivities of Explosives: A Comparative Study*. NTIS No: DE88012864/HDM, 1988.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] HOYLE, G.L., NELSON, C.E. *Investigation of the Degradation and Stabilization of Polymer Systems*. NTIS No: AD-A210 362/0/HDM, 1989.
- [11] STANKOVIĆ, M., *Termijska karakterizacija uzoraka eksplozivnih materija pomoću diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra i termogravimetrijskog analizatora*. int. dok. IS-042106VTI, VJ,

Beograd, 1997.

Rad primljen: 16.3.2000.god.

[12] SNO 6574/97, Plastični eksploziv.

[13] Mc NAUGHTON, J.L., MORTIMER, C.T. *Differential Scanning Calorimetry*. The Perkin-Elmer Corporation, USA, L-604.