

Dr Radun Jeremić,
potpukovnik, dipl. inž.
Vojnotehnička akademija VJ,
Beograd

ANALIZA TEORIJSKIH OSNOVA WLF JEDNAČINE I METODA ZA ODREĐIVANJE FAKTORA POMAKA KOD ČVRSTIH RAKETNIH GORIVA

UDC: 629.762.036.5.001.573

Rezime:

Radi provere teorijskih osnova WLF jednačine i njenog univerzalnog karaktera merena je slobodna zapremina za nekoliko tipova čvrstih raketnih goriva i analizirane su vrednosti empirijskih konstanti. Određivanje faktora pomaka izvršeno je na osnovu rezultata merenja temperaturno-vremenske zavisnosti relaksacionog modula, modula elastičnosti, maksimalnog naprezanja, maksimalne deformacije i podatljivosti ispitivanih goriva. Na osnovu analize dobijenih rezultata predložena je optimalna metoda za merenje faktora pomaka.

Ključne reči: čvrsta raketna goriva, reologija, strukturna analiza, temperaturno-vremenska analogija, faktor pomaka.

WLF EQUATION THEORETICAL BASIS ANALYSIS AND A METHOD FOR DETERMINING THE SHIFT FACTOR IN SOLID PROPELLANTS

Summary:

In order to verify the WLF equation theoretical basis and its universal character, free volumes of several types of solid propellants were measured and the values of empirical constants were analysed. The shift factor was determined on the basis of measuring temperature-time dependence of relaxation modulus, elasticity modulus, ultimate stress, maximal deformation and compliance of examined propellants. An optimal method for shift factor measuring is proposed on the basis of the analysis of obtained results.

Key words: solid propellants, rheology, structure analysis, temperature-time analogy, shift factor.

Uvod

Da bi pogonska punjenja raketnih motora na čvrsta goriva, pod dejstvom različitih opterećenja u procesu skladištenja i eksploatacije, očuvala svoj strukturni integritet, neophodno je da poseduju odgovarajuće reološke karakteristike. U protivnom, pri aktiviranju i u toku leta rakete, usled narušenog režima sagorevanja pogonskog punjenja i porasta pritiska u komori iznad dozvoljene vrednosti, može doći do eksplozije raketnog motora.

U inženjerskoj praksi, za utvrđivanje strukturnog integriteta, pouzdanosti i veka upotrebljivosti raketnih motora sa čvrstim gorivom, uobičajena je strukturna analiza. Jedna od najvažnijih faza strukturne analize je utvrđivanje reoloških karakteristika raketnih goriva pri različitim temperaturama i režimima opterećenja.

Po svom sastavu i strukturi čvrsta raketna goriva (dvobazna i kompozitna) spadaju u grupu polimernih materijala, pa njihova fizičko-mehanička

svojstva imaju viskoelastični karakter. Kod viskoelastičnih materijala zavisnost između naprezanja i deformacije je mnogo složenija nego kod klasičnih materijala, jer istovremeno uključuje uticaj vremena, temperature i brzine deformacije, koji izrazito utiču na reološke karakteristike.

Za eksplicitno izražavanje uticaja vremena, temperature i brzine deformacije na reološke karakteristike raketnih goriva, vrlo je teško postaviti odgovarajući matematički model koji bi davao zadovoljavajuće rezultate za praktičnu upotrebu [1—5].

Za te potrebe još uvek se najčešće primenjuje princip temperaturno-vremenske analogije (TVA) koji se zasniva na postojanju ekvivalentnosti između temperature i vremena. Prema ovom principu, na ponašanje materijala smanjenje temperature ima isti efekt kao i skraćanje vremena, odnosno povećanje brzine deformacije, i obratno. Na taj način princip omogućava da se na osnovu kratkotrajnih laboratorijskih eksperimenata mogu odrediti vrednosti reoloških parametara za različite temperature i vremena, odnosno brzine deformacije.

Za primenu principa temperaturno-vremenske analogije neophodno je za ispitivani materijal poznavati zavisnost faktora pomaka od temperature. Radi izbora optimalne metode u radu je izvršena analiza teorijskih osnova WLF jednačine, proverena njene univerzalnosti i prikazani rezultati određivanja faktora pomaka različitim metodama za jedno dvobazno raketno gorivo tipa NGR i tri kompozitna raketna goriva — na bazi poliuretana (PU), karboksi terminiranog polibutadiena (CTPB) i hidroksi terminiranog polibutadiena (HTPB).

Princip temperaturno-vremenske analogije

Princip temperaturno-vremenske analogije uočen je pre nego što su utvrđene njegove teorijske osnove, koje

leže u Rouseovoj teoriji molekularnih relaksacionih procesa [6]. U zoni prelaza iz staklastog u viskoelastično stanje, gde su viskoelastične karakteristike direktno u vezi sa koordiniranim kretanjem strukturnih jedinica, Rouse je dao izraz za opisivanje raspodele relaksacionog spektra:

$$H = \frac{\rho RT}{M} \sum_{i=1}^n \tau_i \delta(\tau - \tau_i) \quad (1)$$

$$\tau_i = \frac{a^2 \cdot z^2 \Psi}{6\pi^2 i^2 kT} \quad (2)$$

gde je:

τ_i — vreme relaksacije i -te strukturne jedinice,

ρ — gustina,

M — molekularna masa,

δ — Dirakova funkcija,

a — karakteristična dimenzija polimernog lanca,

z — stepen polimerizacije,

Ψ — prosečan koeficijent trenja između strukturnih jedinica

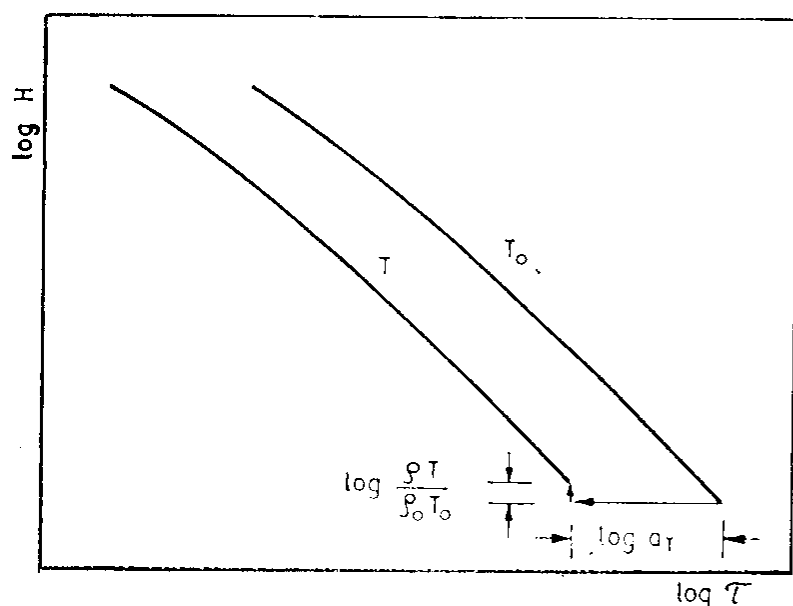
k — Boltzmanova konstanta,

T — temperatura.

Na osnovu izraza (1) i (2) očigledno je da se na relaksacioni spektar temperatura utiče preko nekoliko parametara. Sa promenom temperature, u izvesnoj meri, dolazi i do promene gustine zbog dilatacije. Karakteristična dimenzija može se malo menjati, naročito ako postoje jake prepreke slobodnoj rotaciji u polimernom lancu. Uticaj temperature najizraženiji je kod koeficijenta trenja koji se izrazito smanjuje sa temperaturom. Ova tri efekta mogu se objediniti faktorom a_T , koji je jednak odnosu između vremena relaksacije τ_i na temperaturi T i nekoj referentnoj temperaturi T_0 :

$$\frac{(\tau_i)_T}{(\tau_i)_{T_0}} = a_T^2 = \frac{(a^2 \Psi)_T T_0}{(a^2 \Psi)_{T_0} T} \quad (3)$$

Budući da je ovaj odnos isti za sve τ_i , efekat povećanja temperature T_0 do T na logaritamsku zavisnost spektra H ispoljava se u vertikalnom pomaku krive za vrednost $\log \rho T / \rho_0 T_0$ i horizontalnom pomaku za $\log a_T$, dok oblik krive ostaje isti (slika 1).



Sl. 1 — Efekat povećanja temperature od T_0 do T na relaksacioni spektar

Na taj način eksperimentalna kriva, dobijena na temperaturi T , može se redukovati na poziciju koju bi imala na temperaturi T_0 prikazivanjem zavisnosti $H_p = H T_0 \rho_0 / T \rho$ u funkciji τ/a_T . Ako se rezultati eksperimentalnih merenja na nekoliko različitih temperatura redukuju na T_0 za odgovarajuću vrednost a_T , trebalo bi da se dobije zajednička, kompleksna kriva, koja predstavlja relaksacioni spektar H na temperaturi T_0 .

Analogno tome, i druge funkcije viskoelastičnosti mogu se redukovati na temperaturu T_0 .

WLF jednačina

U daljem razvoju principa temperaturno-vremenske analogije naponi su bili usmereni na iznalaženje eksplicitne zavisnosti vrednosti $\log a_T$ od temperature. Williams, Landell i Ferry su 1953. godine za ovu zavisnost dali analitički izraz zasnovan na teoriji slobod-

ne zapremine, poznat kao ULF izraz [7]. Kao polazna osnova poslužio im je Doolittleov izraz za viskozitet:

$$\ln \eta = \ln A + B (v_0/v_f) \quad (4)$$

gde je:

A i B — konstante,

v_0 — zauzeta zapremina,

v_f — slobodna zapremina.

Doolittleov izraz može se izvesti analizom molekulskog transporta tečnosti koja sadrži čvrste kuglice [8].

Sva kretanja strukturnih jedinica moguća su zahvaljujući slobodnoj zapremini. Da bi došlo do kretanja potrebno je da se preskoči neka energetska barijera, što se može definisati izrazom za verovatnoću, koji je sličan Arrhenijusovom izrazu:

$$P = \exp (-E/kT) \quad (5)$$

gde je:

E — energija aktivacije procesa kretanja strukturnih jedinica.

Verovatnoća P povećava se sa temperaturom i vremenom. Teorijski, vrednost tP mora dostići određeni iznos da bi došlo do kretanja, što se može izraziti na sledeći način:

$$\ln (tP) = \text{const} = \ln t - E/kT \quad (6)$$

odavde je:

$$\ln t = \text{const} + E/kT \quad (7)$$

Diferencijal ovog izraza daje nešto jasniji izraz za analizu:

$$\Delta \ln t = - \frac{E}{kT^2} \Delta T \quad (8)$$

Na osnovu ovog izraza očigledno je da povećanje vremena ima isti efekat kao i smanjenje temperature, što treba shvatiti u kontekstu relacije između temperature i vremena potrebnih za početak određenog kretanja.

Iznos energije aktivacije povezan je sa veličinom slobodne zapremine, pa se može očekivati da se ona smanjuje ako se slobodna zapremina povećava, što se može predstaviti na sledeći način:

$$\frac{E}{kT} = \frac{B'}{f} \quad (9)$$

gde je:

B' — konstanta,

f — frakciona slobodna zapremina koja iznosi:

$$f = \frac{v_f}{v_o + v_f} \quad (10)$$

Uočavajući sličnost između izraza (4) i (10) uzeto je da su B i B' ekvivalentni. Tada izraz (5) poprima oblik:

$$P = \exp(-B/f) \quad (11)$$

Iznos tP još uvek ostaje konstantan za određeni tip razmatranih parametara:

$$\ln(tP) = \text{const} = -\frac{B}{f} + \ln t \quad (12)$$

Uzimajući u obzir diferencijal dobija se:

$$\Delta \ln t = B \Delta(1/f) \quad (13)$$

Izraz (13) pokazuje da je promena u frakcionoj slobodnoj zapremini ekvivalentna promeni logaritma vremenske skale.

Ekspanzija u staklastom stanju odvija se pri približno konstantnoj slobodnoj zapremini (realno, slobodna zapremina se mora blago povećavati sa temperaturom, čak i u staklastom stanju). Koeficijent ekspanzije izrazito se povećava kod temperature ostakljivanja, T_g , čime se povećava i slobodna zapremina iznad T_g . Uzimajući da je α_f — koeficijent ekspanzije slobodne zapremine, a f_g — frakciona slobodna zapremina pri T_g , zavisnost slobodne

zapremine od temperature može se napisati u sledećem obliku:

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (14)$$

Izraz (13) može se rastaviti, tako da se dobija:

$$\Delta \ln t = B(1/f - 1/f_g) \quad (15)$$

Zamenom izraza (14) u (15) dobija se:

$$\Delta \ln t = B \left[\frac{1}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} - \frac{1}{f_g} \right] \quad (16)$$

odnosno:

$$\Delta \ln t = B \left\{ \frac{f_g - [f_g + \alpha_f(T - T_g)]}{f_g[f_g + \alpha_f(T - T_g)]} \right\} \quad (17)$$

Sređivanjem izraza (17) dobija se:

$$\Delta \ln t = -\frac{(B/f_g)(T - T_g)}{f_g/\alpha_f + T - T_g} \quad (18)$$

Razmatrajući značenje $\Delta \ln t$ dobija se:

$$\Delta \ln t = \ln t - \ln t_g = \ln(t/t_g) = \ln a_T \quad (19)$$

gde je:

a_T — faktor pomaka.

Sada se može napisati i konačni teorijski izraz WLF jednačine:

$$\ln a_T = -\frac{(B/f_g)(T - T_g)}{f_g/\alpha_f + T - T_g} \quad (20)$$

ili u formi dekadnog logaritma:

$$\log a_T = -\frac{B}{2,303f_g} \left(\frac{T - T_g}{f_g/\alpha_f + T - T_g} \right) \quad (21)$$

Supstitucijom $C_1 = B/2,303f_g$ i $C_2 = f_g/\alpha_f$ dobija se WLF izraz u eksPLICITnom obliku koji se, uglavnom, sreće u literaturi:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (22)$$

Ovaj postupak izvođenja WLF izraza sugerije generalizovanu vremensku zavisnost.

Interpretacija konstanti C_1 i C_2 jasnija je na osnovu razmatranja originalnog postupka izvođenja izraza koji su prezentirali Williams, Landel i Ferry [7]. Polazeći od Doolittleovog izraza (4), uz pretpostavku da je za malo v_f .

$$f = \frac{v_f}{v_0 + v_f} \approx \frac{v_f}{v_0} \quad (23)$$

dobija se:

$$\ln \eta = \ln A + B/f \quad (24)$$

Uzimajući u obzir uslove pri T_g izraz (24) može se proširiti tako da glasi:

$$\ln \eta - \ln \eta_g = \ln A - \ln A + \frac{B}{f} - \frac{B}{f_g} \quad (25)$$

$$\ln \left(\frac{\eta}{\eta_g} \right) = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right) \quad (26)$$

Očigledna je analogija između izraza (26) i (15), pa se na osnovu izraza (19) može postaviti relacija

$$\ln \left(\frac{\eta}{\eta_g} \right) = \ln a_T = \ln \left(\frac{t}{t_g} \right) \quad (27)$$

Time je dokazano da izrazi (20) i (21) slede direktno iz Doolittleovog izraza. Na osnovu ove činjenice i na osnovu mnogih literaturnih podataka eksperimentalnih merenja viskoziteta, tvrdi se da za mnoge linearne amorfne polimere, nezavisno od hemijske strukture, konstante C_1 i C_2 imaju univerzalne vrednosti:

$$\log \left(\frac{\eta}{\eta_g} \right) = \frac{-17,44(T - T_g)}{51,6 + T - T_g} \quad (28)$$

Takođe je utvrđeno da ovaj izraz vredi u intervalu temperatura od T_g do $T_g + 100$ K. U tom smislu predloženo je da se, umesto T_g u izrazu (22) koristi neka referentna temperatura T_0 , koja je za približno 50 K iznad T_g . U

tom slučaju konstante poprimaju nove vrednosti:

$$\log a_T = \frac{-8,86 (T - T_g)}{101,6 + T - T_g} \quad (29)$$

Značaj WLF jednačine jeste u njejoj generalnosti. Ona je, sve do danas, ostala osnova mnogih teorijskih i praktičnih istraživanja iz područja polimera i reologije.

Opis eksperimenta

Za određivanje faktora pomaka odabrane su četiri vrste čvrstih raketnih goriva, jedno dvobazno raketno gorivo tipa NGR i tri vrste kompozitnih raketnih goriva, na bazi poliuretana (PU), karboksi terminiranog polibutadiena (CTPB) i hidroksi terminiranog polibutadiena (HTPB).

Faktori pomaka za navedena goriva određivani su na osnovu rezultata ispitivanja sledećih reoloških parametara: podatljivosti,* relaksacionog modula, modula elastičnosti, maksimalnog naprezanja i maksimalne deformacije.

Podatljivost raketnih goriva, $D(t)$, ispitivana je na termomehaničkom analizeru »Du Pont — 943«, na osnovu rezultata merenja dubine penetracije kvarcne sonde u uzorak sa vremenom, pri konstantnom opterećenju sonde tegom mase 100 g, u temperaturnom intervalu od 213 do 323 K. Merenje podatljivosti vršeno je za vreme od 60 minuta. Eksperimenti su izvođeni sa po pet ponavljanja pri istim uslovima. Koeficijent varijacije kretao se u granicama do 12%.

Ostali reološki parametri određivani su na kidalici tipa »MTS — 810«. Za razliku od klasičnih kidalica, koje omogućavaju brzinu deformisanja do 1 m/min. kidalica »MTS — 810« omogućava konstantnu brzinu deformisa-

* Pogodnost za deformisanje.

nja do 120 m/min. Snabdevena je temperaturnom komorom za rad u temperaturnom intervalu od -130 do 300°C .

Merenja relaksacionog modula, $E(t)$, vršena su na uzorcima goriva u obliku »JANNAF« epruveta [5] u temperaturnom intervalu od 193 do 313 K u trajanju od 30 minuta, pri konstantnoj početnoj deformaciji. Vreme temperiranja uzorka na radnu temperaturu iznosilo je dva sata.

Određivanje modula elastičnosti, E , maksimalnog naprezanja, σ_m , i maksimalne deformacije, ϵ_m , za odabrana raketna goriva, vršeno je na osnovu rezultata ispitivanja jednoosnim zatezanjem »JANNAF« epruveta u temperaturnom intervalu od 193 do 313 K sa brzinama istezanja 0,7; 7; 700; 7000 i 126000 mm/min, što odgovara brzinama deformacije 0,01; 0,1; 1; 10; 100 i 1800 min^{-1} .

Pre ispitivanja uzorci su temperirani na radnu temperaturu u trajanju od 2 sata. Eksperimenti su izvođeni sa po pet ponavljanja pri istim uslovima. Koeficijent varijacije nije prelazio 15%.

Na termomehaničkom analizeru određeni su i koeficijenti dilatacije ispitivanih goriva u području ispod temperature ostakljivanja, α_g , i u području iznad temperature ostakljivanja, α_r .

Rezultati ispitivanja i diskusija

Analiza teorijskih osnova WLF jednačine

Kao što je već istaknuto, autori WLF jednačine zasnovali su njeno izvođenje na teoriji slobodne zapremine. Pri tome su pošli od Doolittleovog izraza koji se odnosi na viskozitet razređenih rastvora i prihvatili da je konstanta B u izrazu (20), odnosno (21) jednaka jedinici i za slučaj polimera. Zatim su, na osnovu literaturnih podataka, zaključili da konstante C_1 i C_2 u izrazu (22) (WLF jednačina) imaju univerzalno značenje za većinu polimera.

Polazeći od teorijskih oblika, koji slede iz izraza (21):

$$C_1 = B/2,303 f_g = 17,44 \text{ i } C_2 = f_g/\alpha_f = 51,6$$

uz uslov da je $B=1$, može se izračunati vrednost slobodne zapremine, f_g , pri $T=T_g$, kao i koeficijent dilatacije slobodne zapremine, α_f

$$f_g = 0,025$$

$$\alpha_f = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

Radi provere ovih postavki, za slučaj raketnih goriva, na termomehaničkom analizeru su izvršena merenja koeficijenata dilatacije, α_r i α_g (tabela 1). Uz pretpostavku da je α_g konstantna vrednost, mogu se izračunati koeficijent dilatacije slobodne zapremine,

Tabela 1

Eksperimentalne vrednosti parametara za testiranje WLF jednačine

Tip goriva	$\alpha_g, \text{K}^{-1} \cdot 10^{-4}$	$\alpha_r, \text{K}^{-1} \cdot 10^{-4}$	$\alpha_f, \text{K}^{-1} \cdot 10^{-4}$	f_g	B
NGR	1,44	4,14	2,70	0,065	1,16
PU	1,98	4,26	2,28	0,049	0,89
CTPB	2,13	3,09	0,96	0,019	0,22
HTPB	2,13	3,93	1,80	0,037	0,86

$\alpha_f \approx \alpha_r - \alpha_g$, na osnovu kojeg se može izračunati slobodna zapremina pri $T=T_g$, $f_g = \alpha_f T_g$.

Na osnovu eksperimentalnih vrednosti f_g i α_f , kao i empirijskih konstanti C_1 i C_2 , može se izvršiti provera da li je konstanta B u izrazu (21) zaista ravna jedinici.

Vrednosti ovih parametara prikazane su u tabeli 1.

Analizom dobijenih rezultata može se uočiti sledeće:

— vrednosti α_f za sva goriva manje su od one koja sledi iz WLF jednačine,

— vrednosti f_g , izuzev kod goriva tipa CTPB, veće su od odgovarajuće vrednosti koja sledi na osnovu WLF izraza, a i međusobno se razlikuju,

— vrednost konstante B kod kompozitnih goriva manja je od jedinice, a kod dvobaznog goriva veća od jedinice.

I u literaturi se mogu naći različite vrednosti ovih parametara. Simha i Boyer [9] su na osnovu različitih literaturnih podataka našli da je $f_g = 0,113$. Sharma [10] je pokazao da je α_f približno konstantna i iznosi $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Wrasidlo [11] je za f_g sugerisao vrednost od 0,023, Hirai i Eyring [12] su dobili vrednost 0,08, Miller 0,12, itd. Williams je kasnije pokazao da se konstanta B razlikuje od jedinice i iznosi 0,91.

Na osnovu ovih činjenica može se zaključiti da se slobodna zapremina ne može tretirati kao konstantna vrednost. Uzevši u obzir i eksperimentalno određene vrednosti empirijskih konstanti C_1 i C_2 , očigledno je da WLF jednačina ne može imati univerzalni karakter, što znači da se empirijske konstante moraju određivati za svaki ispitivani materijal.

Određivanje faktora pomaka

Radi određivanja faktora pomaka eksperimentalne vrednosti reoloških parametara ispitivanih raketnih goriva predstavljene su u polulogaritamskim koordinatama, kao što je šematski prikazano na slici 1. Modul elastičnosti, maksimalno naprezanje, maksimalna deformacija i relaksacioni modul množeni su faktorom T_0/T , a podatljivost faktorom T/T_0 , u skladu sa kinetičkom teorijom gumolike elastičnosti [1]. Maksimalno naprezanje množeno je i sa faktorom $\alpha = 1 + \varepsilon_m$, kojim se uzima u obzir promena poprečnog preseka sa deformacijom uzorka. Za referentnu temperaturu uzeta je temperatura koja je za 50 K iznad temperature ostakljivanja.

Srednje rastojanje između krive koja opisuje promenu nekog reološkog parametra na određenoj temperaturi T i referentne krive na temperaturi T_0 , predstavlja vrednost faktora pomaka, $\log a_T$. Predznak se utvrđuje na osnovu položaja u odnosu na referentnu krivu.

Na slici 2, za ilustraciju, prikazani su rezultati promene relaksacionog modula sa vremenom, na različitim temperaturama, za kompozitno raketno gorivo tipa HTPB.

Zavisnost faktora pomaka od temperature za ispitivana raketna goriva,

Tabela 2

Vrednosti empirijskih konstanti u WLF izrazu za različite načine određivanja

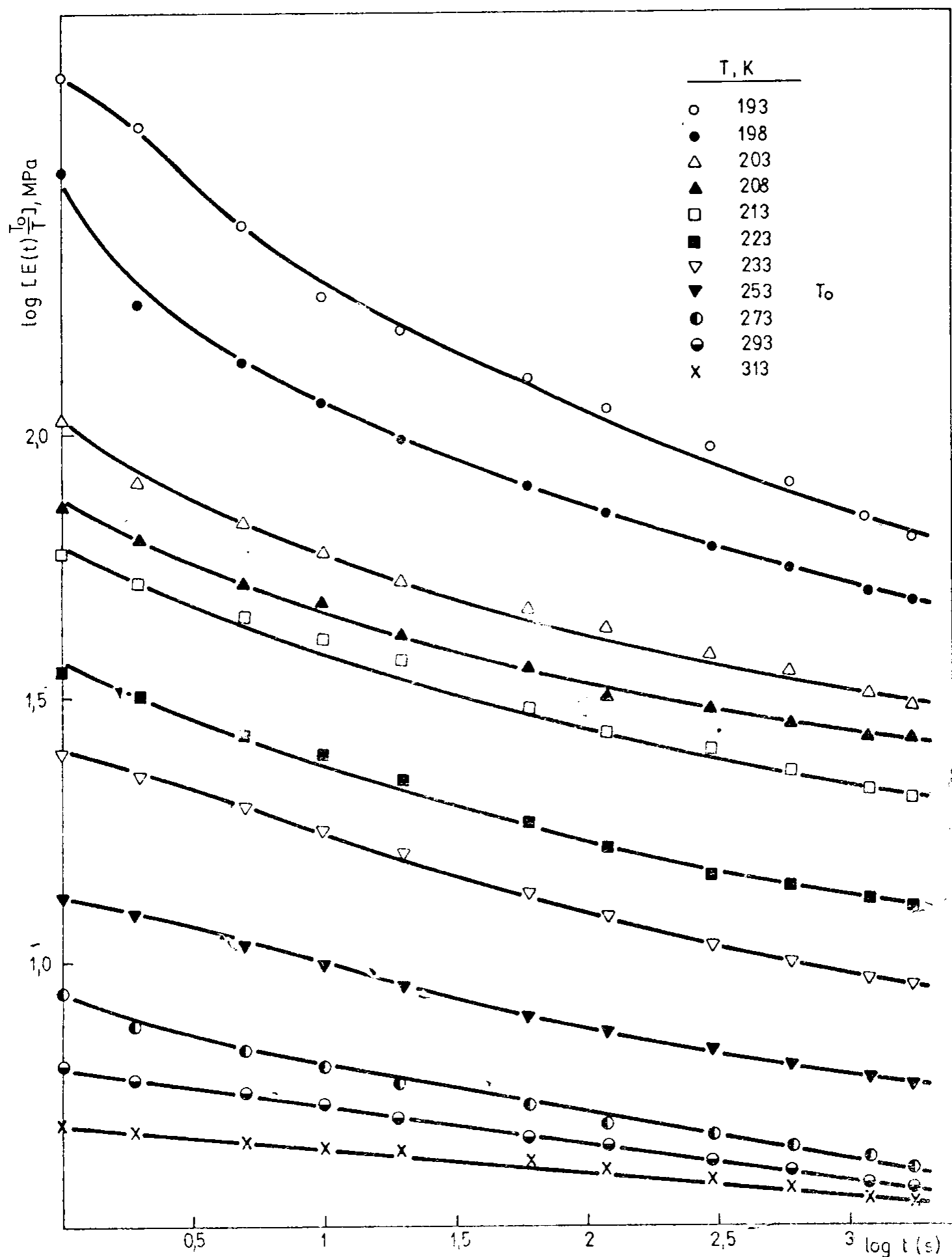
Tip goriva	Zavisnost	C_1	C_2	$\bar{C}_1$	$\bar{C}_2$
NGR	$E(t)$	20,9	204,2	19,3	183,8
	$E(\dot{\varepsilon})$	21,3	186,6		
	$\sigma_m(\dot{\varepsilon})$	13,42	138,6		
	$D(t)_{(TMA)}$	21,5	205,9		
PU	$E(t)$	10,28	151,5	11,20	151,1
	$E(\dot{\varepsilon})$	20,8	202,8		
	$\sigma_m(\dot{\varepsilon})$	13,21	154,4		
	$D(t)_{(TMA)}$	8,30	127,8		
CTPB	$E(t)$	7,91	124,5	8,02	125,1
	$E(\dot{\varepsilon})$	7,54	116,1		
	$\sigma_m(\dot{\varepsilon})$	10,24	122,4		
	$D(t)_{(TMA)}$	9,44	140,9		
HTPB	$E(t)$	12,70	157,3	12,85	158,2
	$E(\dot{\varepsilon})$	14,94	158,5		
	$\sigma_m(\dot{\varepsilon})$	7,02	106,9		
	$D(t)_{(TMA)}$	13,11	159,1		

mereni na osnovu temperaturno-vremenske zavisnosti različitih reoloških parametara, zbirno su prikazane na slikama 3 do 6.

Regresionom analizom WLF izraza određene su pojedinačne i srednje

vrednosti empirijskih konstanti C_1 i C_2 za sve načine određivanja faktora pomaka. Sve vrednosti prikazane su u tabeli 2.

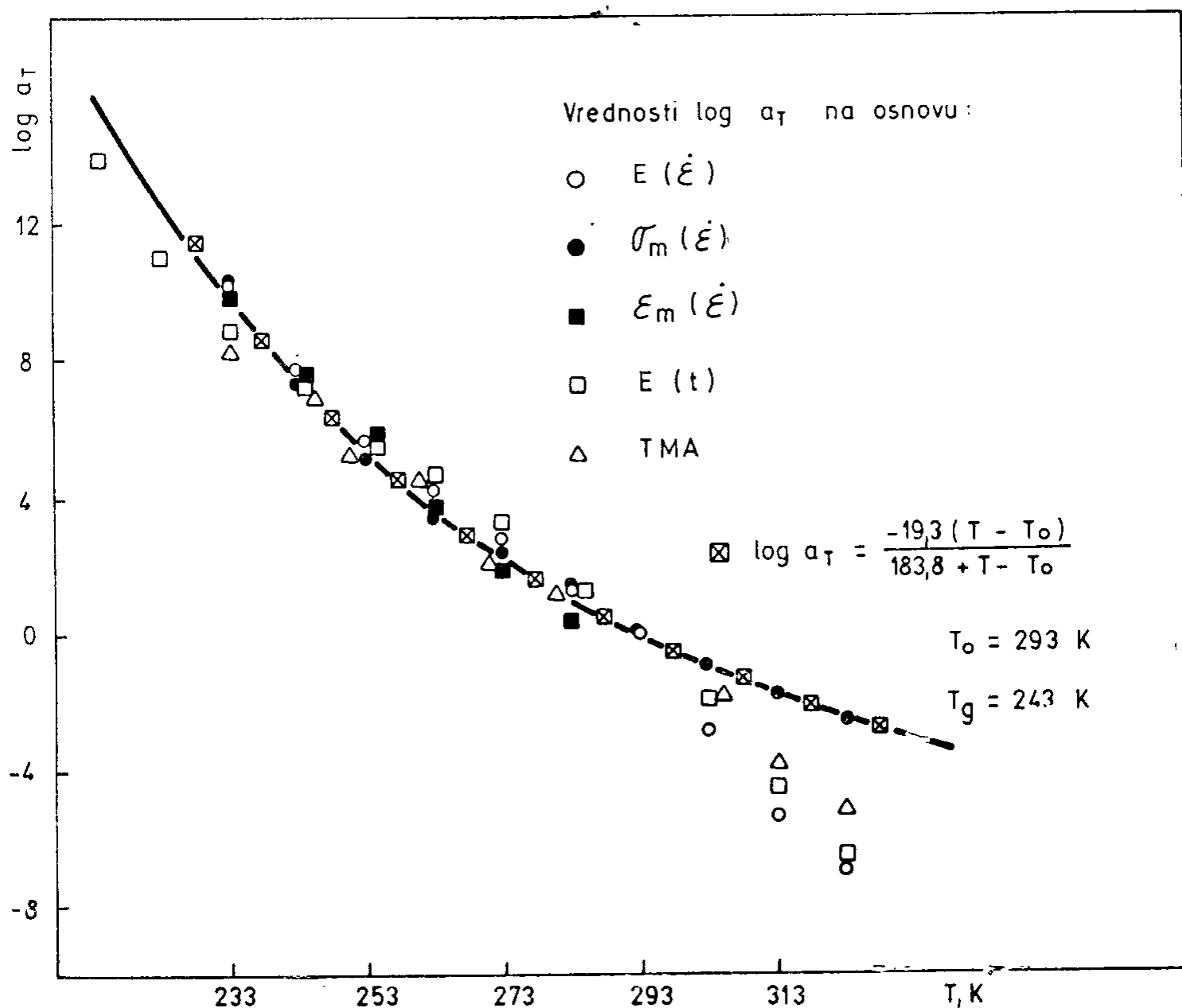
Na slikama 3 do 6 prikazane su i odgovarajuće teorijske zavisnosti fak-



Sl. 2 — Rezultati ispitivanja relaksacionog modula HTPB goriva

tora pomaka od temperature, izračunate na osnovu srednjih vrednosti konstanti C_1 i C_2 . Statističkom analizom utvrđeno je da srednji koeficijent varijacije za sva goriva ne prelazi 10%.

određivanja, pri merenju na termomehaničkom analizeru nije potrebno vršiti proračun podatljivosti, već se faktori pomaka mogu direktno određivati na osnovu temperaturno-vremenske



Sl. 3 — Zavisnost faktora pomaka NGR goriva od temperature

Može se zaključiti da su odstupanja u granicama eksperimentalne greške, i da vrednosti faktora pomaka ne bi trebalo da zavise od načina određivanja. To znači da se i na termomehaničkom analizeru mogu određivati faktori pomaka, što je, sa praktičnog stanovišta, vrlo značajno. Prednost ove metode je očigledna ako se uzmu u obzir ekonomičnost (mali uzorci, mala potrošnja energije i rashladne tečnosti), jednostavnost i preciznost instrumenta. Pošto je dokazano da vrednosti faktora pomaka ne zavise od načina

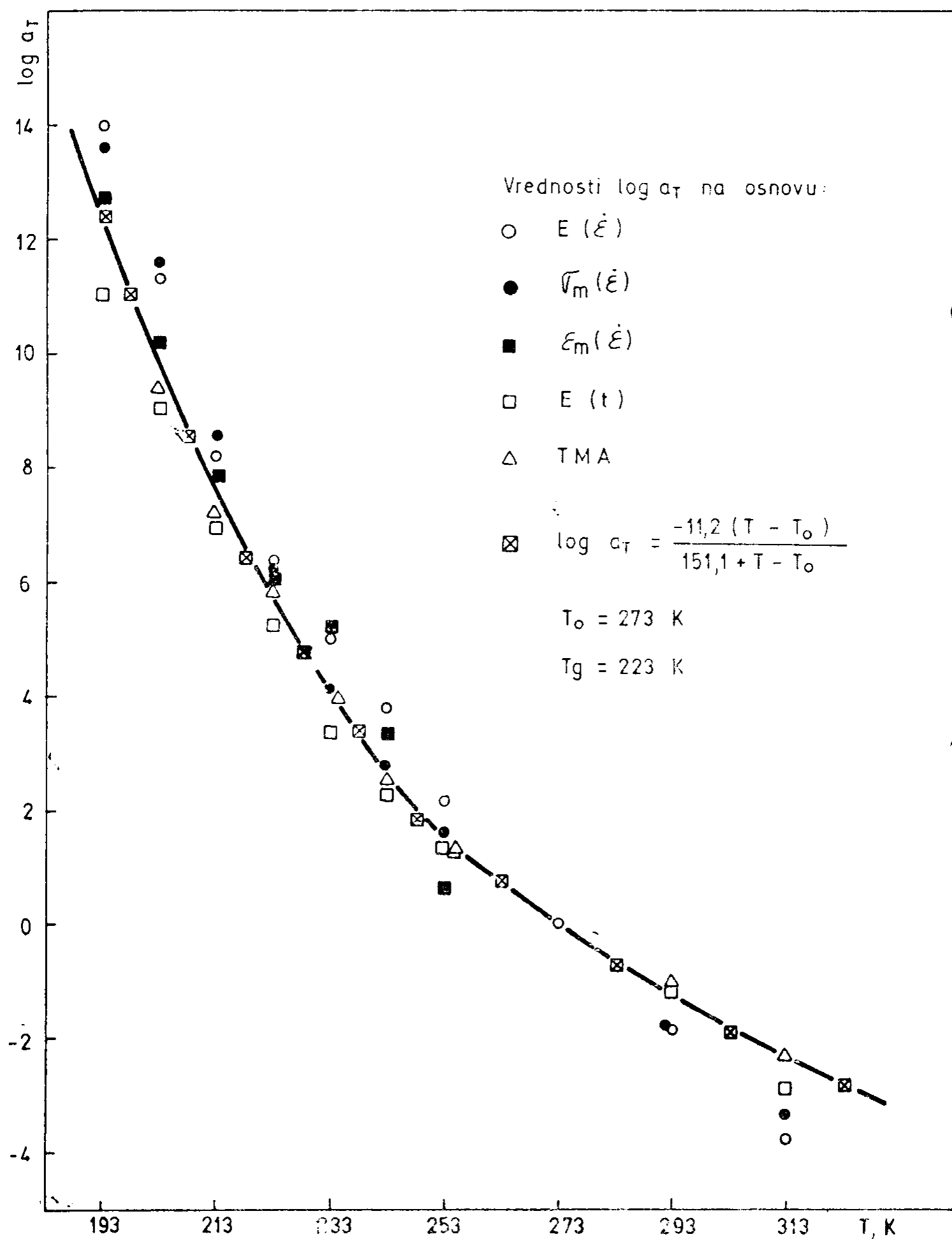
zavisnosti dubine penetracije kvarcne sonde u uzorak, čime se metoda dodatno pojednostavljuje.

Analiza odstupanja od originalnog WLF izraza

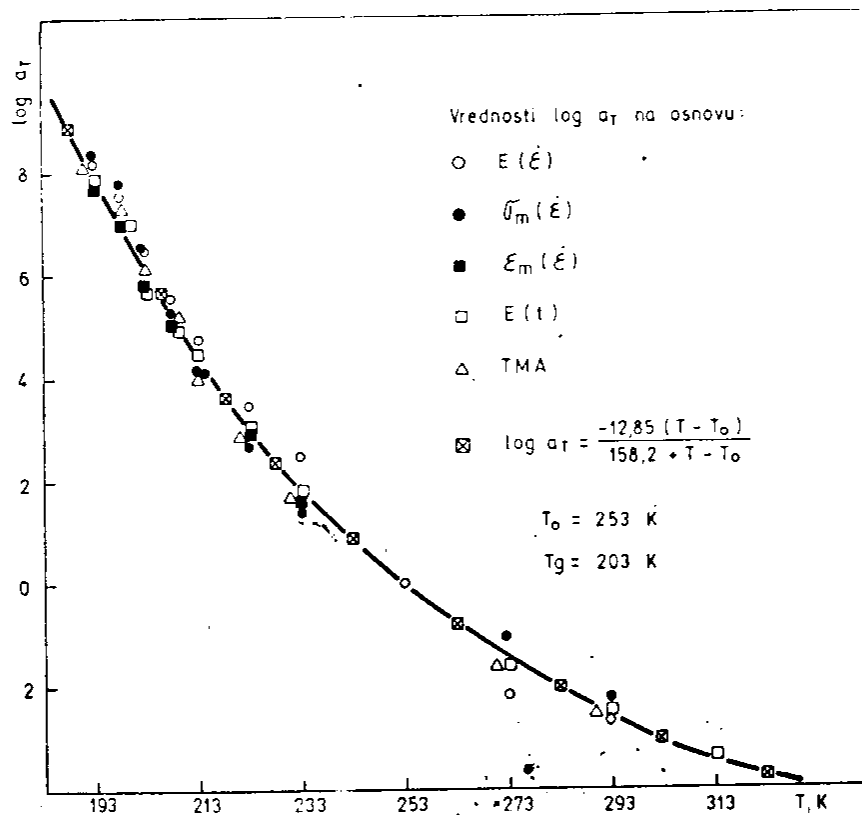
Interesantno je, i sa praktičnog stanovišta, analizirati »univerzalni karakter« empirijskih konstanti u WLF izrazu. Radi toga su na slici 7, za ispitivana goriva predstavljene temperaturne zavisnosti faktora pomaka na os-

novu eksperimentalno utvrđenih vrednosti konstanti C_1 i C_2 i na osnovu originalnih vrednosti koje su utvrdili autori WLF izraza. Očigledno, slaganje je zadovoljavajuće samo pri višim temperaturama, dok na nižim odstupanje

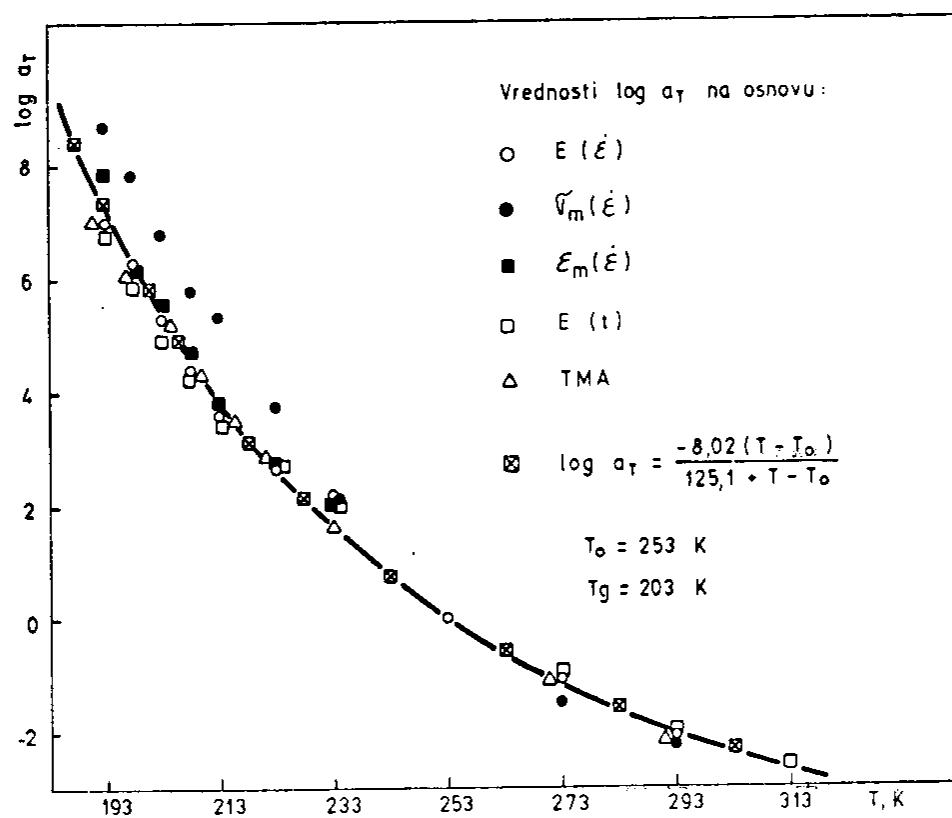
iznosi i do 50%. Ukoliko bi se u praksi koristile ove vrednosti, došlo bi do značajnih grešaka u prognoziranju ponašanja raketnih goriva pri različitim temperaturama i režimima deformisanja.



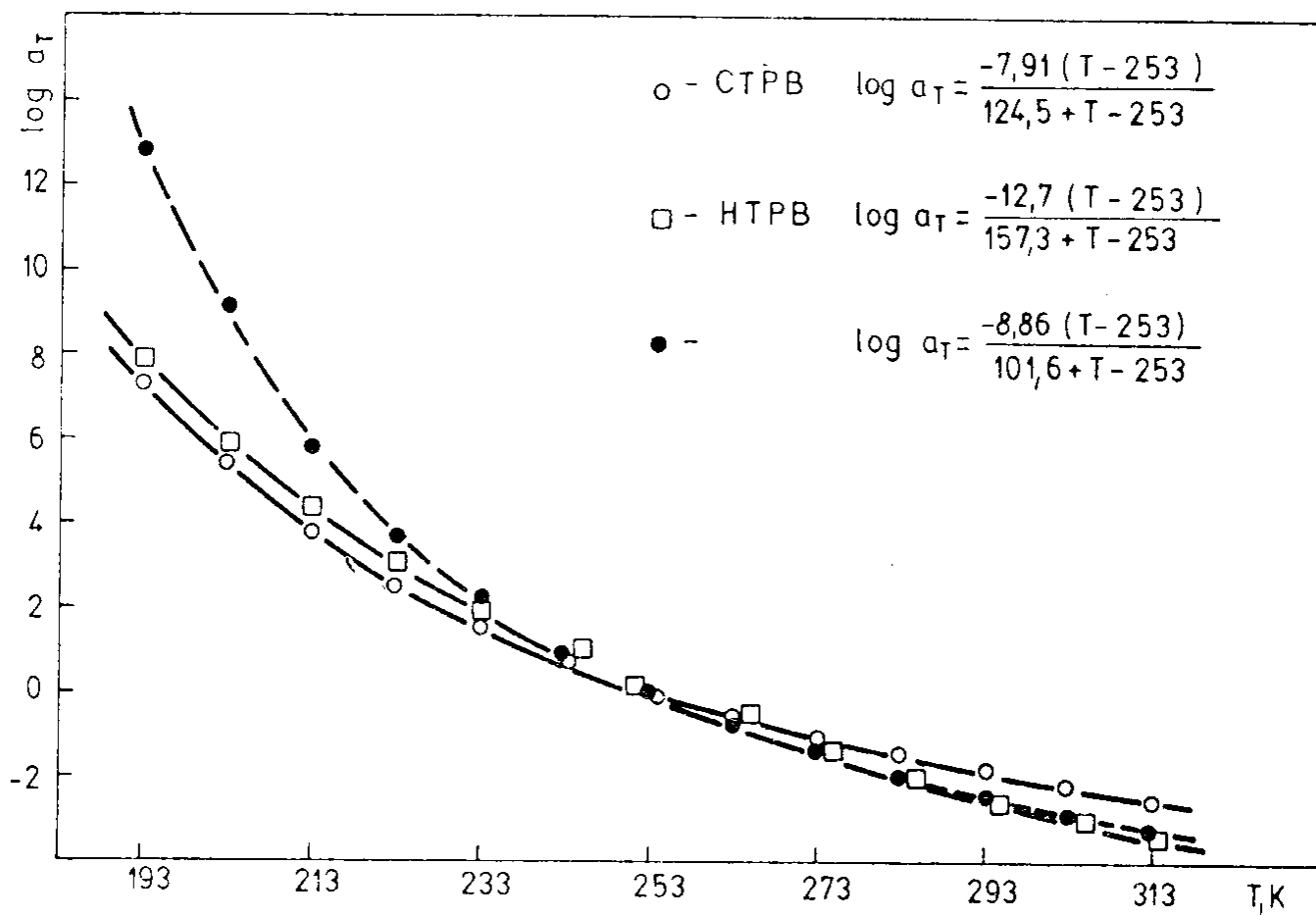
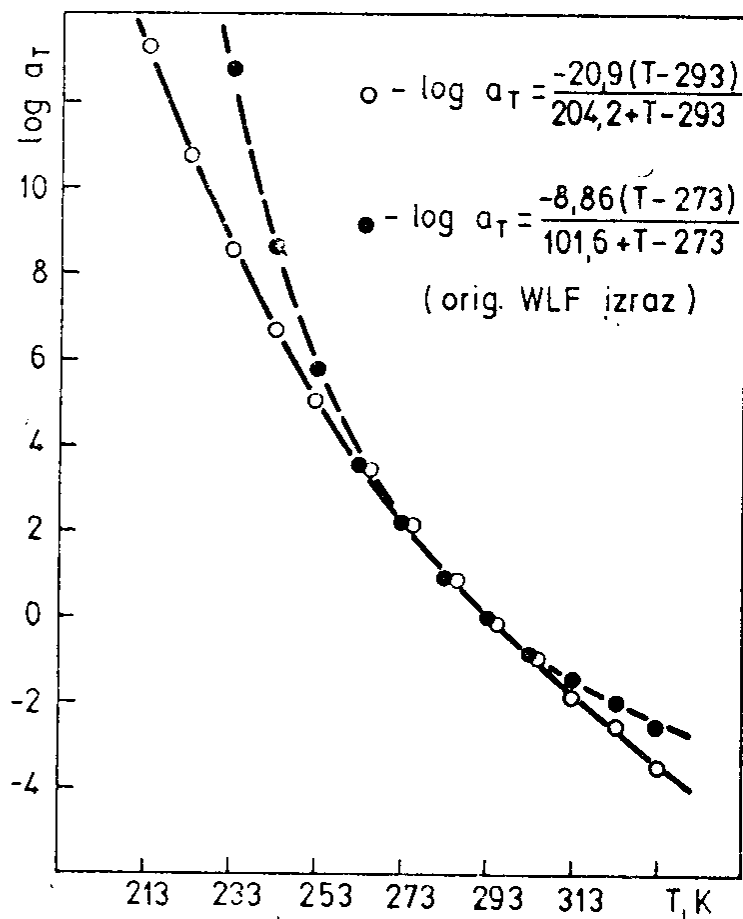
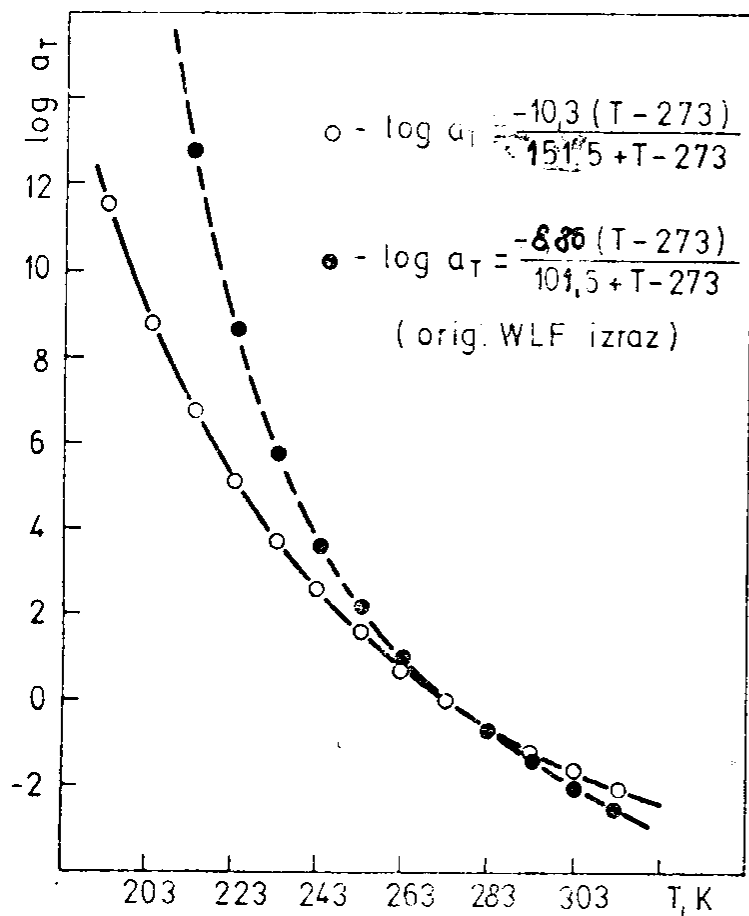
Sl. 4 — Zavisnost faktora pomaka PU goriva od temperature



Sl. 5 — Zavisnost faktora pomaka od temperature CTPB goriva



Sl. 6 — Zavisnost faktora pomaka HTPB goriva od temperature



Sl. 7 — Odstupanje faktora pomaka od originalnog WLF izraza
 a) PU gorivo; b) NGR gorivo; c) CTPB i HTPB gorivo

Zaključak

Merenjem slobodne zapremine ispitivanih raketnih goriva, na kojoj je teorijski i zasnovana WLF jednačina, dokazano je da ona nema konstantnu vrednost. Takođe je dokozano da konstanta B u Doolittleovom izrazu varira i da je različita od jedinice. Na osnovu toga može se zaključiti da empirijske konstante C_1 i C_2 u WLF jednačini ne-

maju univerzalni karakter, pa je potrebno da se određuju posebno za svaki tip goriva.

Rezultati merenja faktora pomaka različitim metodama pokazuju da njegova vrednost ne zavisi od načina određivanja. Imajući to u vidu, može se zaključiti da je najpogodnija metoda određivanja na termomehaničkom analizeru, s obzirom na njenu jednostavnost, ekonomičnost i pouzdanost.

Literatura:

- [1] Ferry, J. D.: Viscoelastic Properties of Polymers, J. Wiley and Sons, Inc., New York-London, 1961.
- [2] Nielsen, L. E.: Mechanical Properties of polymers and Composites, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
- [3] Tobolsky, A. V.: Properties and Structure of Polymers, J. Wiley, New York, 1960.
- [4] Jeremić, R.: Temperaturno-vremenska analogija u reološkoj karakterizaciji raketnih goriva, doktorska disertacija, VVTŠ, Zagreb, 1991.
- [5] Fitzgerald, J. E., Huferd, W. L.: Handbook for The Engineering Structural Analysis of Solid Propellants, CPIA pub. 214, 1971.
- [6] Rouse, P. E., J. Chem. Phys., Vol. 21, 1272, 1953.
- [7] Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D., J. Am. Chem. Soc., Vol. 77, 3701, 1955.
- [8] Doolittle, A. K., J. Appl. Phys., Vol. 22, 1471, 1951.
- [9] Simha, R., Boyer, R. F., J. Chem. Phys., Vol. 37, 1003, 1962.
- [10] Sharma, S. C., Mandelkern, L., Stehling, F. C., J. Polym. Sci., B10, 345, 1971.
- [11] Sperling, L. H.: Introduction to Physical Polymer Science, J. Wiley and Sons, New York, 1986.
- [12] Hirai, N., Eyring, H., J. Polym. Sci., Vol. 37, 51, 1959.
- [13] Williams, M. L., J. Chem. Phys., Vol. 29, 1396, 1958.