

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, održanoj 26.05.2016. godine, određeni smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Saše J. Brzića, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „**Uticaj tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata kao vezujućeg agensa na karakteristike kompozitnih raketnih goriva**”.

Posle pregleda doktorske disertacije Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću sledeći

I Z V E Š T A J

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija kandidata Saše J. Brzića napisana je na 178 strana i sadrži sledeća poglavlja: *Uvod* (3 strane), *Teorijski deo* (60 strana), *Eksperimentalni deo* (22 strane), *Rezultati i diskusija* (76 strana), *Zaključak* (5 strana), *Literatura* od 109 referenci (7 strana). Kandidat je uz tekst disertacije priložio i spisak radova proisteklih iz doktorske disertacije (1 strana), Biografiju (1 strana) i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobravanje (4 strane).

Rad sadrži ukupno 63 slike (3 slike iz postojeće literature, 60 slika predstavlja vlastite rezultate), 34 tabele (9 tabela je preuzeto iz dostupne naučne literature, a 25 je sadržano u poglavljima *Teorijski deo*, *Eksperimentalni deo* i *Rezultati i diskusija* i predstavlja naučni doprinos kandidata), 23 sheme i 109 literaturnih navoda. Takođe, sadrži kratak Izvod na srpskom i engleskom jeziku.

U poglavlju *Uvod* dat je kratak osvrt na oblast istraživanja i temu rada, kao i osnovni cilj ove doktorske disertacije. Objašnjena je priroda i struktura kompozitnog raketnog goriva (KRG) kao i gorivno-vezivne komponente (GVK) koja ulazi u sastav proučavanog energetskog materijala, a koju u osnovi čine pretpolimer i umrežavajući agens. Navedena su osnovna svojstva koje kompozitno raketno gorivo treba da zadovolji da bi se moglo koristiti kao pogonski materijal. Ukazano je da najširu primenu kao pretpolimer GVK ima hidroksi-terminirani poli(butadien), HTPB kao i na značaj poboljšanja gorivno-vezivne komponente imajući u vidu njen uticaj na mehaničke karakteristike kompozitnog raketnog goriva. Naglašen je značaj upotrebe vezujućih agenasa, koji se u cilju poboljšanja mehaničkih karakteristika, tokom izrade dodaju u KRG, a koji omogućavaju ostvarivanje bolje veze između čestica neorganskog oksidatora i organskog polimera. S obzirom da se za izradu KRG, kao pretpolimer, može koristiti i karboksi-terminirani poli(butadien-co-akrilonitril), istaknut je cilj ove disertacije, a to je proučavanje strukture i karakteristika GVK i KRG na bazi karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila) (CTBN), gde je prvi put ispitivan uticaj tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata kao vezujućeg agensa na karakteristike, kako KRG tako i GVK.

U poglavlju *Teorijski deo* data je kratka istorija razvoja pretpolimera i oksidatora korišćenih za izradu kompozitnog raketnog goriva kao i njihove osnovne karakteristike. Dat je opis reakcija umrežavanja karboksi-terminiranih i hidroksi-terminiranih poli(butadiena) sa odgovarajućim umrežavajućim agensima, u cilju formiranja polimerne mreže koja čini osnovu gorivno-vezivne komponente KRG. U drugom delu je ukazano na značaj korišćenja vezujućeg agensa i opisani su načini njegovog delovanja u okviru KRG. Dat je pregled korišćenih različitih vezujućih agenasa ukazujući na njihove nedostatke. Kao univerzalni vezujući agensi (što znači da se mogu koristiti u različitim sistemima pretpolimer-umrežavajući agens) istaknuti su funkcionalno supstituisani dimetilhidantoini i izocijanurati. Opisana je njihova struktura i prikazane su odgovarajuće funkcionalne grupe koje mogu da sadrže ova dva vezujuća agensa. U trećem delu opisana je

primena dinamičko-mehaničke analize kao metode reološke karakterizacije ovog tipa materijala. Četvrti deo se odnosi na izučavanje uticaja temperature na vremenski zavisna mehanička svojstva ispitivanih materijala.

U poglavlju *Eksperimentalni deo* navedeni su postupak i uslovi sinteze tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata (TEIC) i N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoina (DGH), vezujućih agenasa korišćenih u izradi GVK i KRG. Struktura sintetisanih vezujućih agenasa je potvrđena FT-IR, ^1H NMR i UV spektroskopijom. Opisani su uslovi pripreme i metode karakterizacije krupne i sitne frakcije amonijum-perhlorata, kao oksidatora u okviru KRG. Predstavljene su osnovne karakteristike ostalih sirovina za izradu uzoraka gorivno-vezivne komponente i kompozitnog raketnog goriva, a dat je i prikaz programa homogenizacije ispitivanih uzoraka. Osim toga, detaljno su opisane eksperimentalne metode i tehnike koje se odnose na: određivanje viskoziteta neumreženog KRG, gustine KRG i analizu morfologije uzoraka pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Zatim je prikazano određivanje gustine umreženosti ispitivanih uzoraka GVK na osnovu ravnotežnog stepena bubrenja, sol-gel analiza GVK i KRG, ispitivanje mehaničkih karakteristika GVK i KRG ogledima istezanja, određivanje udarne žilavosti KRG, dinamičko-mehanička termalna analiza (DMTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) uzoraka GVK i KRG.

Poglavljje *Rezultati i diskusija* je podeljeno na osam celina u skladu sa korišćenim metodama za proučavanje uticaja vezujućih agenasa na karakteristike kompozitnih raketnih goriva. Detaljno je prikazan i diskutovan uticaj TEIC i DGH kao vezujućih agenasa na fizičko-hemijske, termičke, reološke i mehaničke karakteristike gorivno-vezivne komponente i kompozitnog raketnog goriva. Rezultati su ukazali na optimalnu količinu vezujućeg agensa koja dovodi do značajne modifikacije ukupnih, a naročito mehaničkih karakteristika proučavanog kompozitnog raketnog goriva.

U poglavlju *Zaključak* sumirani su najvažniji rezultati teze i izvedeni zaključci do kojih se došlo na osnovu rezultata iznetih u poglavlju *Rezultati i diskusija*. Doktorska disertacija se završava poglavljem *Literatura*, gde su navedene sve reference prema redosledu pojavljivanja u tekstu.

B. Opis rezultata teze

U okviru proučavanja uticaja tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata (TEIC) na fizičko-hemijske, termičke, mehaničke 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 umrežavajućeg agensa (triglicidil-etra glicerola i epihlorhidrina, oznake EPON 812 i poliglicidil-etra glicerola i epihlorhidrina, koji predstavlja smešu mono, di- i triglicidil-etra glicerola i epihlorhidrina, oznake LX 112). S obzirom da je u okviru ove disertacije po prvi put izvršeno proučavanje uticaja vezujućeg agensa na karakteristike KRG na bazi CTBN pretpolimera, pored tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata sintetisan je i korišćen i drugi vezujući agens, N,N'-diglicidil-5,5'-dimetilhidantoin. Ispitani su viskoziteti uzoraka KRG, koji 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 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 21,1%, odnosno utiče na povećanje relativne gustine umreženosti za 2131%. Na osnovu izvršene sol-gel analize ispitivanih uzoraka KRG na bazi CTBN-EPON 812, zaključeno je da se sa povećanjem udela vezujućih agenasa smanjuje udeo sol frakcije, odnosno povećava gustina umreženosti, što ukazuje da se primenjeni vezujući agensi, odnosno njihove epoksi grupe uključuju u stvaranje polimerne mreže. Rezultati mehaničke karakterizacije uzoraka GVK ogledom istezanja 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 KRG, 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 s obzirom na vrednosti izduženja pri maksimalnoj sili i izduženja pri prekidu referentnog uzorka KRG 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. Ispitivanjem zavisnosti parametara reološkog ponašanja (modul sačuvane energije, G' , modul izgubljene energije, G'' i tangens ugla gubitaka, $\tan(\delta)=G''/G'$) od amplitude deformacije, kako bi se odredila granica oblasti linearne viskoelastičnosti, uočen je porast vrednosti G' i G'' sa povećanjem udela TEIC, nezavisno od amplitude deformacije. Povećanje vrednosti G'' ukazuje na povećano rasipanje energije unutar mikrostrukture KRG, što je objašnjeno uticajem TEIC na stvaranje sloja polimera oko čestica amonijum-perhlorata. Analizom temperaturnih i frekvencionih zavisnosti parametara reološkog ponašanja uočeno je da je pojava ogoljavanja čestica oksidatora 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. 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 °C, dok se kod ispitanih uzoraka GVK ova vrednost nalazi u temperaturnoj oblasti oko -50 °C. Kod ispitivanih uzoraka uočava se i sekundarni relaksacioni proces, dosta izraženiji, zabeležen u temperaturnom intervalu od -15 °C do 80 °C. Uočen sekundarni relaksacioni proces se odnosi 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 °C do 40 °C za ispitane uzorke KRG, odnosno od -50 do 20 °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 18 dekada, respektivno, na izabranoj referentnoj temperaturi $T_0 = -20$ °C. Krive frekvencione zavisnosti modula sačuvane energije svih ispitivanih uzoraka monotonno rastu sa povećanjem brzine deformacije i ne postoji značajnije odstupanje od takvog ponašanja. Određene su konstante Williams-Landell-Ferry-jeve (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, gde je za referentnu temperaturu odabrana T_g , 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 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 temperaturne 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 potvrdili pretpostavku da tri(2,3-epoksipropil)izocijanurat učestvuje u formiranju polimerne mreže i na taj način utiče na smanjenje pokretljivosti makromolekulskih lanaca što se može objasniti formiranjem intermolekulskih vodoničnih veza sa česticama amonijum-perhlorata.

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da prisustvo relativno male količine tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata dovodi do značajne modifikacije ukupnih, a naročito mehaničkih karakteristika polimernog veziva kao i kompozitnog raketnog goriva, što čini ovaj vezujućii agens pogodnim za upotrebu tokom izrade energetskih materijala proučavanih u ovoj disertaciji.

C. Uporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

U literaturi postoji veoma mali broj radova, kako onih koji se odnose na sintezu vezujućih agenasa, tako i onih čija je pažnja fokusirana na ispitivanje uticaja vezujućih agenasa na karakteristike kompozitnog raketnog goriva. Do objavljivanja rezultata istraživanja predstavljenih u ovoj tezi u naučnoj i stručnoj literaturi nije bilo podataka, kako o strukturi i karakteristikama GVK i KRG na bazi karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila) tako i o uticaju tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata kao vezujućeg agenasa na karakteristike ovog tipa KRG.

Vezujućii agensi se u industriji raketnog goriva smatraju strateškim proizvodom. Postoje radovi novijeg datuma, gde se ispituje uticaj vezujućeg agenasa na karakteristike kompozitnog raketnog goriva (A. Azoug, R. Nevier, 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. i A. Azoug, R. Nevier, R–M. Pradeilles–Duval, A. Constantinescu, Influence of Crosslinking and Plasticizing on the Viscoelasticity of Highly Filled Elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, DOI: 10.1002/app.40392) gde se ne navode naziv, postupak sinteze i struktura primenjenog vezujućeg agenasa. Većina radova objavljenih iz ove oblasti je u formi patenata (J.P. Consaga, Dimethyl Hydantoin Bonding Agents in Solid Propellants, US Patent 4214928, 1980. i J.P. Consaga, Bonding Agent for Composite Propellants, US Patent 4944815, 1990.), u kojima se razmatra uticaj vezujućih agenasa na mehaničke karakteristike KRG na bazi HTPB, dobijene ogledom istezanja. U radovima novijeg datuma, u kojima je prikazana sinteza funkcionalno supstituisanih izocijanurata (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, 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, 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.) se navodi da se ova jedinjenja mogu koristiti kao univerzalni vezujući agensi u različitim sistemima pretpolimer-umrežavajući agensi. Rezultati dobijeni u ovoj disertaciji potvrđuju mogućnost primene TEIC, kao funkcionalno supstituisanog izocijanurata, u kompozitnom raketnom gorivu na bazi CTBN kao pretpolimera.

S obzirom da u naučnoj i stručnoj literaturi nema podataka o strukturi i karakteristikama KRG na bazi karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila), vrednosti pojedinih karakteristika ispitivanih uzoraka KRG mogu se uporediti sa vrednostima dobijenim ispitivanjem KRG na bazi HTPB. Bohn i saradnici (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.) su utvrdili da gorivno-vezivna komponenta u okviru KRG na bazi HTPB pretpolimera, koja ima zadovoljavajuće mehaničke karakteristike, može da sadrži do 20% sol frakcije. Rezultati dobijeni u ovom radu pokazuju da za navedene granice (do 0,5 mas.%) vezujućih agenasa u ispitivanim uzorcima KRG na bazi CTBN-EPON 812 udeo sol frakcije u polimernoj mreži iznosi 28–52%, odnosno od 24–58% kod uzoraka KRG na bazi CTBN-LX 112. Ipak, T. Seyidoglu i saradnici (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.) tvrde da su visoke vrednosti izduženja GVK, koju čini polimerna matrica, poželjne u smislu veka upotrebe pogonskog punjenja. Vrednost izduženja pri maksimalnoj sili referentnog uzorka GVK, dobijena u ovoj disertaciji, iznosi 464,3% i uzrokovana je molarnom masom pretpolimera (CTBN). Ovo je sasvim prihvatljiva vrednost ukoliko je poredimo sa ostalim sistemima pretpolimer-umrežavajući agensi, korišćenih za izradu KRG. M. Petrić (M. Petrić, *Bonding agensi za kompozitna raketna goriva*, *Vojnotehnički glasnik* 1 (2003) 51–62.), ispitujući uticaj hidroksi supstituisanog dimetilhidantoina na mehaničke karakteristike KRG je dobila vrednosti zatezne čvrstoće i izduženja pri maksimalnoj sili od 0,360–0,902 MPa, tj. od 31–58%, respektivno. Vrednosti dobijene u ovoj disertaciji, a koje odgovaraju navedenim karakteristikama iznose od 0,487–0,961 MPa, tj. od 45–54%, respektivno ne odstupaju značajno od navedenih vrednosti za KRG na bazi HTPB. Povećanje vrednosti zatezne čvrstoće je čak poželjno.

S obzirom na široku zastupljenost HTPB kao pretpolimera za izradu KRG i dinamičko-mehaničke termalne analize koja se koristi za izučavanje molekulske strukture, rezultati dobijeni ispitivanjem ovog tipa KRG služe kao referentni u odnosu na rezultate dobijene u ovoj disertaciji. Cerri i saradnici (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.) su identifikovali na krivama temperaturne zavisnosti tangensa ugla gubitaka, $\tan(\delta)$ prisustvo dva relaksaciona procesa i odgovarajuće vrednosti prividne energije aktivacije viskoelastične relaksacije. Dinamičko-mehaničkom termalnom analizom uzoraka KRG, na krivama temperaturne zavisnosti $\tan(\delta)$ uočeno je prisustvo dva relaksaciona procesa. Relaksacioni proces na nižim temperaturama, u intervalu od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, koji uključuje kooperativne pokrete segmenata polimerne mreže, i sekundarni relaksacioni proces, koji se odnosi na oblast ograničene pokretljivosti polimernih lanaca prisustvom čvrstih čestica oksidatora. Vrednosti prividne energije aktivacije osnovnog relaksacionog prelaza ispitivanih uzoraka KRG, izračunate koristeći WLF jednačinu, nalaze se u opsegu od $187\text{--}268\text{ kJmol}^{-1}$. Sekundarni relaksacioni proces karakterišu vrednosti energija aktivacije ovog prelaza u opsegu od $70\text{--}115\text{ kJmol}^{-1}$. Posmatrajući samo referentne uzorke KRG, ove vrednosti su nešto veće u odnosu na vrednosti ovog parametra za KRG na bazi hidroksi-terminiranog poli(butadiena) ($E_a(T_g^{-1})=160\text{ kJmol}^{-1}$ i $E_a(T_g^{-2})=75\text{ kJmol}^{-1}$).

De la Fuente i saradnici (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.), ispitujući

uticaj različitih punioca na relaksacione procese GVK i KRG na bazi HTPB, dobili su vrednosti temperature ostakljivanja, T_g oko $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura ostakljivanja ispitivanih uzoraka GVK i KRG, T_g , u ovoj disertaciji, određivana je kao maksimum pika na dijagramu zavisnosti tangensa ugla gubitaka od temperature. 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 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, što je ispod upotrebne temperature ovog tipa pogonskog materijala.

U gruboj aproksimaciji (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.), smatra se da su konstante WLF jednačine, $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$, univerzalne i da im vrednosti iznose 17,44, odnosno 51,6 $^{\circ}\text{C}$, respektivno. Na osnovu rezultata dobijenih u ovoj disertaciji uočeno je da je odstupanje konstanti $C_{1,g}$ i $C_{2,g}$ svih ispitivanih uzoraka GVK i KRG u saglasnosti sa literaturnim podacima (J. Hrabar, *Uticaj bočnih grupa monomernih ostataka na reološka svojstva polidiitakonata*, Doktorska disertacija, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 1996.).

D. Naučni radovi u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Rezultati doktorske disertacije Saše J. Brzića publikovani su u četiri rada, od kojih je jedan objavljen u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), jedan objavljen u međunarodnom časopisu (M23) i dva rada u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51):

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)

1. **S. Brzić**, Lj. Jelisavac, M. Dimić, 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", *Central European Journal of Energetic Materials* **12(2)** (2015) 307-321, (ISSN 1733–7178, IF= 1.925)

Rad u međunarodnom časopisu (M23)

1. **S. Brzić**, G. Ušćumlić, M. Dimić, M. Tomić, V. Rodić, B. Fidanovski, "Viscoelastic behavior of carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile)-based composite rocket propellant binder containing polyglycidyl-type bonding agent", *Hemijaska Industrija* DOI: 2298/HEMIND150918062B, (ISSN 0367–598X, IF= 0.319)

Radovi u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51)

1. **S. Brzić**, G. Ušćumlić, A. Milojković, V. Rodić, M. Bogosavljević, "Viscoelastic Properties of Carboxyl-Terminated (Butadiene-co-Acrylonitrile)-Based Composite Rocket Propellant Containing Tris(2,3-Epoxypropyl) Isocyanurate as Bonding Agent", *Scientific Technical Review* **65(4)** (2015) 28–36 (ISSN 1820-0206)

2. **S. Brzić**, M. Bogosavljević, G. Ušćumlić, Lj. Jelisavac, "Effect of Tris(2,3-epoxypropyl)isocyanurate on dynamic modulus of CTBN-based composite rocket propellant", *Scientific Technical Review* **66(2)** (2016) 24-36 (ISSN 1820-0206)

E. Zaključak Komisije

Doktorska disertacija kandidata Saše J. Brzića, dipl. inž. tehnologije, predstavlja originalan naučni i stručni doprinos proučavanju uticaja tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata kao vezujućeg agensa na fizičko-hemijske, termičke, reološke i mehaničke karakteristike kompozitnog raketnog goriva na bazi karboksi-terminiranog poli(butadien-co-akrilonitrila) kao pretpolimera. Rezultati koji čine deo disertacije do sada su publikovani u vidu jednog rada u istaknutom međunarodnom časopisu, jednog rada u međunarodnom časopisu i dva rada u vodećem časopisu nacionalnog značaja. Na osnovu izloženog, Komisija veoma pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju kandidata i predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da se doktorska disertacija pod nazivom

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

kandidata Saše J. Brzića, dipl. inž. tehnologije prihvati, izloži na uvid javnosti i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu.

ČLANOVI KOMISIJE

dr Gordana Ušćumlić
redovni profesor Univerziteta u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet

dr Jasna Donlagić
redovni profesor Univerziteta u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet

dr Dušan Antonović
redovni profesor Univerziteta u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet

dr Zijah Burzić
naučni savetnik Vojnotehničkog instituta u Beogradu

U Beogradu, 13.06.2016.