

УДК 547.458.82

РАСЧЕТ СРЕДНЕЙ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ДЕСТРУКЦИИ

М. Ф. Буллер, канд. техн. наук (ГосНИИХП, г. Шостка)

Запропоновано методику розрахунку вмісту азоту в нітратах целюлози (порохах) при їх деструкції за зміною вмісту стабілізатора хімічної стійкості.

Государственной программой по утилизации боеприпасов предусматривается применение утилизированных порохов для изготовления промышленных взрывчатых веществ [1] и стрелковых порохов по лаковой технологии [2].

По лаковой технологии пороховые элементы формируются из растворов полимерной основы. Важнейшей физико-химической характеристикой в данной ситуации является вязкость полимера (нитрата целлюлозы), поскольку она определяет физико-химические и баллистические свойства полученных порохов. Применение утилизированных порохов с различным сроком хранения (степенью деструкции) в качестве сырья еще более заостряет этот вопрос. Решение его в части зависимости вязкости от степени деструкции является актуальной научной и практической задачей.

Впервые зависимость вязкости разбавленных растворов полимеров от их молекулярной массы установил Штаудингер [3]:

$$\eta_{уд} = k M c, \quad (1)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора полимера; k – постоянная; M – молекулярная масса растворенного полимера; c – концентрация полимера в растворе.

Марк–Хаувинк–Кун [4] уточнили уравнение Штаудингера, введя понятие «характеристическая вязкость», которая не зависит от концентрации:

$$[\eta] = k M^a, \quad (2)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора; a – постоянная.

Введя понятие «средняя степень полимеризации» как отношение средней молекулярной массы полимера к молекулярной массе элементарного звена, уравнение (2) можно использовать для расчета средней степени полимеризации по данным вискозиметрии. Применительно к нитратам целлюлозы расчет средней степени полимеризации проводят по формуле Ньюмена, Лоеба и Конрада [5]:

$$СП_{ср} = k' [\eta]', \quad (3)$$

где k' – константа (для раствора нитрата целлюлозы в этилацетате равна 80, для ацетона – 100); $[\eta]'$ – характеристическая вязкость раствора исследуемого нитрата целлюлозы, приведенного к вязкости раствора нитрата целлюлозы, содержащего 13,6 % азота (который принимается в качестве стандартного).

Характеристическую вязкость раствора рассчитывают по уравнению Шульца–Блашке [6]

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c(1 + k''\eta_{\text{уд}})}, \quad (4)$$

где $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость; c – концентрация раствора нитрата целлюлозы, г/100 мл; k'' – константа, равная для раствора нитрата целлюлозы в этилацетате 0,35, в ацетоне 0,40.

Удельную вязкость рассчитывают по формуле, учитывающей потерю кинетической энергии раствора при истечении из вискозиметра:

$$\eta_{\text{уд}} = \eta'_{\text{уд}} \left[\frac{F_0}{1 - F_0} \cdot \frac{t + t_0}{t} + 1 \right], \quad (5)$$

где $\eta'_{\text{уд}} = \frac{t}{t_0} - 1$ – наблюдаемая удельная вязкость; F_0 – фактор вискозиметра;

t_0 – время истечения растворителя, с; t – время истечения раствора, с.

Величину фактора вискозиметра рассчитывают по формуле

$$F_0 = \frac{m \cdot d_0 \cdot V}{8\pi \cdot \eta_0 \cdot t_0 \cdot L}, \quad (6)$$

где m – коэффициент кинетической энергии, равный единице; d_0 – плотность растворителя, г/мл; V – объем шарика вискозиметра, мл; η_0 – вязкость растворителя, для этилацетата – 0,00441; L – длина капилляра, см.

Рассчитав значение характеристической вязкости по уравнению (4), вносят поправки на градиент скорости и содержание связанного азота в нитрате целлюлозы.

Приведение полученной характеристической вязкости $[\eta]$ к характеристической вязкости при стандартном градиенте скорости, равном 500 с^{-1} ($[\eta]_{500}$), производят по формуле Дэвидсона [5]

$$P = 0,0039 [\eta]_{500} - 0,8 \cdot 10^{-8} [\eta]_{500}^4; \quad (7)$$

$$\lg \frac{[\eta]_{500}}{[\eta]} = P \lg \frac{G}{500}, \quad (8)$$

где G – градиент скорости раствора, определяемый по формуле

$$G = \frac{8 \cdot V}{3\pi \cdot r^3 \cdot t}, \quad (9)$$

где V – объем шарика вискозиметра, мл; r – внутренний радиус капилляра, см.

При расчетах в уравнение (7) вместо $[\eta]_{500}$ подставляют значение $[\eta]$. Полученное значение P подставляют в уравнение (8), решив которое, находят

$[\eta]_{500}$ в первом приближении. Эту величину снова подставляют в (7), и после повторного решения уравнения (8) получают искомую величину $[\eta]_{500}$.

Поправка на содержание связанного азота вводится для компенсации влияния степени замещения нитрата целлюлозы на вязкость ее раствора.

Расчет проводят по формуле

$$[\eta]' = [\eta]_{500} \cdot R, \quad (10)$$

где R – коэффициент пересчета, вычисляемый по уравнению

$$\lg R = \lg(1,833 - 0,0589N) + 0,114(13,6 - N) - 0,0137, \quad (11)$$

где N – содержание азота в исследуемом образце нитрата целлюлозы, % по массе.

Далее, пользуясь исправленным значением характеристической вязкости, найденным из уравнения (10), по формуле (3) определяют среднюю степень полимеризации нитрата целлюлозы.

При исследовании деструкции (при старении) содержание азота в нитрате целлюлозы будет изменяться в сторону уменьшения. Коэффициент пересчета R в уравнении (11) необходимо каждый раз корректировать. В каждый момент расчета $СП_{ср}$ необходимо определять содержание азота в образце нитрата целлюлозы (пороха), что затруднительно.

В процессе термостатирования взаимодействие между нитратом целлюлозы и дифениламином проходит эквивалентно; при этом одно звено нитрата целлюлозы ($M = 297$ к.е.) реагирует с 3 г/молями дифениламина ($M = 507$ к.е.):



При таком взаимодействии в конечный момент времени содержание азота в нитрате целлюлозы уменьшится с 14,14 % $/C_6H_7O_2(ONO_2)_3 /$ до 0 % $/C_6H_7O_2(OH)_3 /$. В пересчете на 100 г нитрата целлюлозы получим, что для полной денитрации нитрата целлюлозы необходимо взять 170,7 г дифениламина. При содержании дифениламина в порохе 1,5 % по массе и полном его израсходовании при термостатировании содержание азота в нитрате целлюлозы

уменьшится на $14,14 \cdot \frac{1,5}{170,7} = 0,124$ %. Если принять, что первоначальное содержание азота 14,14 %, то после полного расхода дифениламина содержание азота в нитрате целлюлозы установится на уровне $14,14 - \frac{0,124}{0,95} = 14,01$ %.

В общем виде имеем аналитическое выражение для расчета содержания азота в нитрате целлюлозы в процессе термостатирования по убыли дифениламина:

$$N_{\tau} = N_{исх} - \frac{N_{исх} \Delta C_{ДФА}}{\frac{M_{ДФА}}{3M_{НЦ}} \cdot 100 \cdot \frac{C_{НЦ}}{100}}, \quad (12)$$

где N_τ – текущее значение содержания азота в нитрате целлюлозы; $N_{исх}$ – исходное значение содержания азота в нитрате целлюлозы; $\Delta C_{ДФА}$ – количество прореагировавшего дифениламина в процессе термостатирования, % по массе, равное $(C_{исх} - C_\tau)_{ДФА}$ ($C_{исх}$ и C_τ – исходное и текущее содержание дифениламина, % по массе); $M_{НЦ}$ – молекулярная масса одного звена нитрата целлюлозы; $M_{ДФА}$ – молекулярная масса дифениламина; $C_{НЦ}$ – содержание нитрата целлюлозы в порохе, % по массе.

Строго говоря, содержание нитрата целлюлозы в порохе ($C_{НЦ}$) в процессе термостатирования тоже меняется в сторону уменьшения. Рассмотрим это на примере. Примем, что содержание нитрата целлюлозы в порохе 95 % по массе, содержание дифениламина – 1,5 % по массе, летучие пластификаторы (этиловый спирт, этиловый эфир, вода) – 3,5 % по массе. По реакции имеем, что нитрат целлюлозы эквивалентно превращается в целлюлозу и воду, а дифениламин эквивалентно превращается в N-нитрозодифениламин.

Получается, что 1,5 г дифениламина прореагируют с 0,88 г нитрата целлюлозы, при этом образуется 1,74 г N-нитрозодифениламина. Количество не прореагировавшего нитрата целлюлозы составит $95 \text{ г} - 0,88 \text{ г} = 94,12 \text{ г}$. При этом 0,88 г прореагировавшего нитрата целлюлозы превратится в целлюлозу и воду, а совместно с дифениламином – в N-нитрозодифениламин. Расчет по уравнению реакции дает следующие их количества: 0,48 г целлюлозы, 0,16 г воды и 0,24 г N-нитрозодифениламина.

После израсходования 1,5 г дифениламина имеем следующий состав пороха: 94,12 г нитрата целлюлозы, 0,48 г целлюлозы, 1,74 г N-нитрозодифениламина и 3,66 г летучих пластификаторов.

Общий вид уравнения для расчета массовой доли нитрата целлюлозы в порохе при его деструкции будет иметь вид

$$C_{НЦ_\tau} = C_{НЦ_{исх}} - \Delta C_{ДФА} \left[\frac{M_{НЦ}}{3M_{ДФА}} \right]. \quad (13)$$

Подставив уравнение (13) в уравнение (12), получим:

$$N_\tau = N_{исх} - \frac{N_{исх} \Delta C_{ДФА} \cdot 100}{\left[\frac{3M_{ДФА}}{M_{НЦ}} \right] \cdot 100 \cdot \left[C_{НЦ_{исх}} - \Delta C_{ДФА} \frac{M_{НЦ}}{3M_{ДФА}} \right]}. \quad (14)$$

Преобразовав уравнение (14), получим:

$$N_\tau = N_{исх} - \frac{N_{исх} \Delta C_{ДФА}}{C_{НЦ_{исх}} \left[\frac{3M_{ДФА}}{M_{НЦ}} \right] - \Delta C_{ДФА}}. \quad (15)$$

Параметр $M_{\text{НЦ}}$ (звено) в уравнении в процессе термостатирования по химической реакции взаимодействия нитрата целлюлозы и дифениламина будет также меняться. Он уменьшается со значения 297 к.е до 162 к.е при количестве дифениламина в пороховой смеси, равном 507 г. При количестве же дифениламина в пороховой смеси, равном 1,5 г (1,5 % по массе), $M_{\text{НЦ}}$ уменьшится на $\frac{297 - 162}{507} \cdot 1,5 = 0,40$ к.е.

В общем виде формула для расчета молекулярной массы нитрата целлюлозы будет иметь вид

$$M_{\text{НЦ}} = M_{\text{НЦ}_{\text{исх}}} - \left[\frac{M_{\text{НЦ}_{\text{исх}}} - M_{\text{Ц}}}{3M_{\text{ДФА}}} \right] \cdot \Delta C_{\text{ДФА}} \quad (16)$$

Подставив выражение (16) в уравнение (15) и преобразовав его, получим в общем виде уравнение для расчета изменения содержания азота в нитрате целлюлозы по расходу дифениламина в процессе термостатирования:

$$\frac{N_{\tau}}{N_{\text{исх}}} = 1 - \frac{\Delta C_{\text{ДФА}}}{C_{\text{НЦ}_{\text{исх}}} \left[\frac{3M_{\text{ДФА}}}{M_{\text{НЦ}_{\text{исх}}} - \left(\frac{M_{\text{НЦ}_{\text{исх}}} - M_{\text{Ц}}}{3M_{\text{ДФА}}} \right) \Delta C_{\text{ДФА}}} \right] - \Delta C_{\text{ДФА}}} \quad (17)$$

Полученное уравнение (17) может использоваться для определения коэффициента пересчета R в уравнении (11) и средней степени полимеризации нитратов целлюлозы по уравнению (3) при деструкции.

Таким образом, получено кинетическое уравнение расчета средней степени полимеризации нитрата целлюлозы по вискозиметрическим данным при деструкции. Данные, получаемые по предлагаемому уравнению, дополняют результаты исследования порохов при старении (деструкции). Для подтверждения практической ценности полученного уравнения необходимо дальнейшее проведение работы по набору статистических данных и сравнению их с кинетическими параметрами деструкции нитрата целлюлозы (пороха), полученными другими методами (газовыделение, потеря массы, тепловыделение).

1. Филимонов В. Н., Щербань В. В., Лукашев В. К. и др. Переработка артиллерийских порохов для использования в качестве промышленных взрывчатых веществ // Артиллерийское и стрелковое вооружение. – 2003. – Спец. выпуск. – С. 38–40.

2. Шаров Б. И., Лукашев В. К., Исаев Е. Н. и др. Организация производства порохов для стрелкового оружия // Артиллерийское и стрелковое вооружение. – 2003. – Спец. выпуск. – С. 22–23.

3. Штаудингер Г. Высокомолекулярные органические соединения. Каучук и целлюлоза. – Л.: ОНТИ–Химтеорет. – 1935. – С. 54.

4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия. – 1978. – С. 408.

5. Сарыбаева Р. И., Щелокова Л. С. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. – Фрунзе: ИЛИМ. – 1985. – С. 159.

6. Роговин З. А. Химия целлюлозы. – М.: Химия. – 1972. – С. 25.