

ОЦЕНКА ДЕСТРУКЦИИ ПОРОХОВ ПО ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

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

В рамках уявленя Г. Штаудінгера розглянуто старіння порохів. Отримані кінетичні дані про зміну вмісту азоту і середнього ступеня полімеризації нітратів целюлози при підвищених температурах термостатування.

В работе [1] была представлена методика расчета содержания азота в нитратах целлюлозы в процессе их старения (деструкции) по изменению содержания дифениламина – стабилизатора химической стойкости.

Целью данной работы является изучение механизма старения порохов на поздних стадиях по вискозиметрическим данным [2], зависящим от содержания азота в нитратах целлюлозы [3] и их средней степени полимеризации [4].

Взаимодействие между нитратами целлюлозы и дифениламином не заканчивается только стадией перехода последнего в N-нитро-ДФА. Поэтому расчет изменения содержания азота в нитратах целлюлозы при деструкции [1] может распространяться только на начальный участок процесса, когда мононитропроизводные дифениламина практически отсутствуют.

Оценим величину изменения содержания азота в нитратах целлюлозы при деструкции пороха на более поздних стадиях.

Если дифениламин при взаимодействии (деструкции пороха) переходит только в мононитро-ДФА, то уменьшение азота в нитрате целлюлозы по реакции



на каждый мономер нитродифениламина составит 0,13% по массе (на порох, содержащий 95,0% по массе нитрата целлюлозы и 1,5% по массе дифениламина).

Если дифениламин при взаимодействии переходит только в динитропроизводные (4, 4'- и 2, 4'-), то уменьшение содержания азота в нитрате целлюлозы по реакции



на каждый мономер нитродифениламина составит 0,26% по массе.

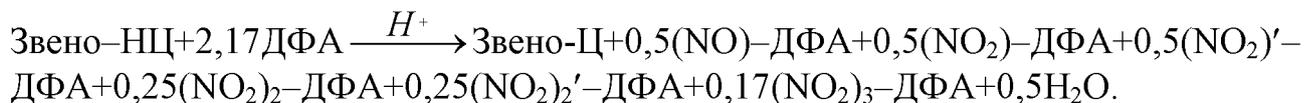
Если же дифениламин при взаимодействии переходит только в тринитропроизводные (2, 4, 4'-), то уменьшение азота в нитрате целлюлозы по реакции



составит 0,39% по массе.

На этом остановимся, так как более поздние стадии преобразования дифениламина маловероятны.

Просуммировав стадии превращения дифениламина в процессе ингибирования пороха, получим формальное результирующее уравнение реакции, приведенное на одно звено нитрата целлюлозы:



Уменьшение содержания азота в нитрате целлюлозы составит 0,172% по массе.

Итак, содержание азота в нитратах целлюлозы в процессе старения пороха может уменьшаться максимум на 0,39% по массе, если считать, что дифениламин в процессе ингибирования полностью превратился в тринитродифениламин (крайний случай). Наиболее вероятна величина уменьшения содержания азота в нитратах целлюлозы в пределах 0,124...0,172% по массе. Для более точного расчета содержания азота в нитратах целлюлозы в процессе старения (термостатирования) пороха необходимо знать количественный состав смеси нитрозо- и нитропроизводных дифениламина.

Изменение средней степени полимеризации ($СП_{cp}$) в процессе старения исследовали при температуре 398 К и характеризовали по вискозиметрическим данным с использованием формул, представленных в [1].

Определение вязкостных характеристик с помощью вискозиметра ВПЖ-4 проводили следующим образом. Образец пороха термостатировали при различных режимах (температура, время), извлекали из сушильного шкафа, охлаждали, взвешивали с погрешностью 0,0002 г (навеска 2,0000 г в пересчете на нитрат целлюлозы), помещали в колбу и доливали 100 мл ацетона. Колбу закрывали резиновой пробкой, обернутой полиэтиленовой пленкой, и помещали в аппарат для взбалтывания до полного растворения пороха.

По окончании растворения пороха колбу помещали на термостатирование при $293 \pm 0,25$ К на 20 мин.

Перед началом испытания визуально проверяли чистоту вискозиметра, соединительной трубки и насадки. Для промывки вискозиметра проводили засасывание ацетона через соединительную трубку в насадку. Далее насадку снимали и сливали ацетон. Операцию повторяли несколько раз.

Колбу с раствором вынимали из термостата и, открыв пробку, соединяли с нижним концом вискозиметра промежуточной стеклянной трубкой, к которой прикреплена капроновая ткань для фильтрации раствора. Стеклянную трубку опускали в колбу так, чтобы забрать средний слой раствора.

На верхний конец вискозиметра надевали насадку, соединенную с водоструйным насосом, и, открывая стеклянный кран, засасывали раствор из колбы через вискозиметр до тех пор, пока насадка не заполнялась наполовину.

Кран закрывали, отделяли от вискозиметра колбу с промежуточной трубкой и насадку, измеряли секундомером время истечения ацетонового раствора между верхней и нижней метками вискозиметра.

Результаты исследования представлены в таблице.

Для расчета текущего содержания азота использовали данные по химическому составу производных дифениламина, полученные методом жидкостной хроматографии [5].

Средняя степень полимеризации пироксилинового пороха при термостатировании ($T = 398 \text{ K}$)

Время термостатирования, ч	Текущее содержание азота, % по массе	Градиент скорости, с^{-1}	Вязкость характеристическая, мл/г	Вязкость характеристическая исправленная, мл/г	Средняя степень полимеризации
0	12,46	46,63	1,2536	1,542	154,2
0,5	12,41	104,90	1,2126	1,4836	149,7
1,0	12,39	153,69	1,1893	1,4536	146,8
1,5	12,37	160,93	1,1776	1,4394	145,8
2,0	12,36	217,30	1,1511	1,4028	142,3
2,5	12,36	335,88	1,0971	1,3332	135,4
3,0	12,35	412,48	1,0472	1,2725	129,2
3,5	12,35	483,83	1,0160	1,234	125,4
4,0	12,34	549,21	0,9900	1,2028	122,2
5,0	12,34	545,78	0,9841	1,196	121,4
6,0	12,34	672,57	0,9228	1,1213	113,9
7,0	12,33	773,54	0,8785	1,0675	108,1
8,0	12,33	837,46	0,8483	1,031	105,0
9,0	12,32	1130,11	0,7196	0,8744	89,4
10	12,32	1251,03	0,6698	0,8140	83,2
11	12,32	1310,34	0,6450	0,7838	80,2
12	12,32	1440,76	0,5900	0,7170	73,3

Проанализируем полученные результаты. Представим результаты изменения текущей средней степени полимеризации относительно исходной степени полимеризации нитрата целлюлозы в течение термостатирования:

$$\frac{[\text{СП}_{\text{ср}}]_{\text{тек}}}{[\text{СП}_{\text{ср}}]_{\text{исх}}} = f(t).$$

Для нашего случая имеем уравнение, приближенное к линейному, при коэффициенте корреляции R^2 во всем диапазоне времени ($t = 0 \dots 12$).

$$\frac{[\text{СП}_{\text{ср}}]_{\text{тек}}}{[\text{СП}_{\text{ср}}]_{\text{исх}}} = 0,9928 - 0,0435t, \quad (R^2 = 0,9883).$$

Если же полученные результаты изменения текущей средней степени полимеризации по отношению к исходной степени полимеризации разбить на два участка по времени, то получим следующие уравнения:

для первого участка ($t = 0 \dots 4$)

$$\frac{[\text{СП}_{\text{ср}}]_{\text{тек}}}{[\text{СП}_{\text{ср}}]_{\text{исх}}} = 1,0082 - 0,05314t, \quad (R^2 = 0,9736);$$

для второго участка ($t = 5 \dots 12$)

$$\frac{[\text{СП}_{\text{ср}}]_{\text{тек}}}{[\text{СП}_{\text{ср}}]_{\text{исх}}} = 1,0188 - 0,046t, \quad (R^2 = 0,9776).$$

На первом участке разложения пироксилинового пороха (нитрата целлюлозы) деполимеризация идет быстрее, чем на втором участке. Это обусловлено, вероятно, большей уязвимостью глюкозидных связей при повышении степени полимеризации нитратов целлюлозы.

Вискозиметрические исследования показали, что старение пироксилиновых порохов связано не только с разрывом сложноэфирных связей (выделением окислов азота), но и с разрывом межмолекулярных связей (деполимеризацией их полимерной основы).

Таким образом, при рассмотрении процессов старения порохов необходимо принимать во внимание то, что содержание азота в нитратах целлюлозы изменяется (уменьшается), и это надо учитывать в расчетах, основанных на вискозиметрических замерах. Вискозиметрические свойства нитратов целлюлозы в прямых задачах зависят от степени полимеризации и содержания азота.

При исследовании препаратов нитратов целлюлозы одинаковой степени полимеризации ($\text{СП}_{\text{ср}} = 1100$), но различной степени нитрации было установлено, что характеристическая вязкость при изменении содержания азота с 12,0 до 13,5% (на 1,5 ед) увеличивается с 7,94 до 12,16 (на 4,22 единиц); увеличение составляет 0,28 единиц (6,64%) на каждые 0,1% по массе азота [3]. Для препаратов нитратов целлюлозы меньшей степени полимеризации зависимость характеристической вязкости от содержания азота выражена менее ярко. В работе [4] было показано, что чем выше степень полимеризации нитратов целлюлозы, тем больше функциональная зависимость вязкости от содержания азота. Можно спрогнозировать, что для исследуемых нами порохов (при степени полимеризации < 200) изменение вязкости растворов связано в основном с разрывом молекулярных связей. Трудно предположить, что для нашего случая, когда предельное содержание азота в порохе при старении может уменьшиться чуть больше, чем на 0,12% по массе, потеря вязкости будет связана с уменьшением содержания азота.

Выводы

Изучен процесс деструкции порохов по изменению средней степени полимеризации при повышенных температурах. Процесс деструкции, связанный с разрывом межмолекулярных связей, проходит предположительно в две стадии. Это требует подтверждения другими методами исследования.

1. Буллер М. Ф. Расчет средней степени полимеризации нитратов целлюлозы при деструкции // Вісник НТУУ “Київський політехнічний інститут”. Серія “Гірництво”. – 2004. – Вип. 11. – С. 8–13.

2. Штаудингер Г. Высокомолекулярные органические соединения. Каучук и целлюлоза. – Л.: ОНТИ. – Химтеорет, 1935. – 547 с.

3. Krässig H. Über den Einfluß des Substitutionsgrades und des Geschwindigkeitsgefälles auf die Viskosität von Tunicinnitraten und die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekülgröße // Makromol. Chem. – 1958. – Vol. 26. – P. 1–16.

4. Marx-Figini M. Über den Einfluß des Substitutionsgrades auf die Viskositätszahl (Staudinger Index)* von Cellulosenitraten // Makromol. Chem. – 1962. – Vol. 52. – P. 133–146.

5. Буллер М. Ф., Межевич Г. В. Методы испытания утилизируемых порохов. – Шостка, 2005. – 94 с.