

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИЗМЕНЕНИЯ ДОЛИ СТАБИЛИЗАТОРА ПРИ ДЕСТРУКЦИИ ПОРОХОВ

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

Отримано кінетичні параметри, які дозволяють розраховувати зміну вмісту дифеніламіну та його похідних у ході старіння порохів залежно від температурного навантаження.

При утилизации артиллерийских боеприпасов возникает вопрос о дальнейшем применении их комплектующих: взрывчатых веществ (ВВ), пиротехнических изделий и различных по природе порохов и топлив. Утилизированные пороха можно повторно использовать для изготовления артиллерийских боеприпасов, если их физико-химические и энергетические свойства соответствуют требованиям нормативной документации. При несоответствии физико-химических и энергетических свойств порохов указанным требованиям их можно использовать и для изготовления промышленных ВВ. При этом возникает необходимость в корректировке сроков служебной пригодности порохов, для чего используется методология, описанная в [1], основанная на прогнозном уравнении Аррениуса по константе скорости реакции

$$k = k_0 \exp(-E/RT),$$

где k_0 – предэкспонента; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Кинетические данные k_0 и E необходимо уточнить, что даст возможность корректировать сроки служебной пригодности порохов в зависимости от области их применения.

Для исследования были взяты пироксилиновые пороха, которые были подвергнуты деструкции при высоких температурах. Кинетику деструкции пороха изучали по изменению состава стабилизаторов химической стойкости: дифениламина и его нитрозо- и нитропроизводных.

Содержание дифениламина, N-нитрозо-ДФА, мононитро-ДФА определяли методом жидкостной хроматографии по алгоритму, описанному в [2].

Рассчитаем кинетические параметры изменения содержания дифениламина (% по массе) от времени термостатирования при температурах 368...398 К.

Анализ данных показал, что содержание дифениламина в порохе (Y) меняется от времени термостатирования (τ) по линейной зависимости:

$$\text{при } 368 \text{ К} \quad Y = 0,7615 - 0,0089\tau, (r^2 = 0,9725);$$

$$\text{при } 378 \text{ К} \quad Y = 0,8294 - 0,0342\tau, (r^2 = 0,9734);$$

$$\text{при } 388 \text{ К} \quad Y = 0,7016 - 0,0818\tau, (r^2 = 0,9768);$$

$$\text{при } 398 \text{ К} \quad Y = 0,8893 - 0,3149\tau, (r^2 = 0,9767),$$

где r^2 – коэффициент корреляции.

Полученные регрессивные уравнения обработаем в аррениусовых координатах: логарифм скорости потери массы дифениламина (k , % по массе·ч⁻¹) и логарифм времени полной потери дифениламина (τ , ч) от обратной абсолютной температуры $-\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (К⁻¹). Результаты расчета представлены на рис. 1.

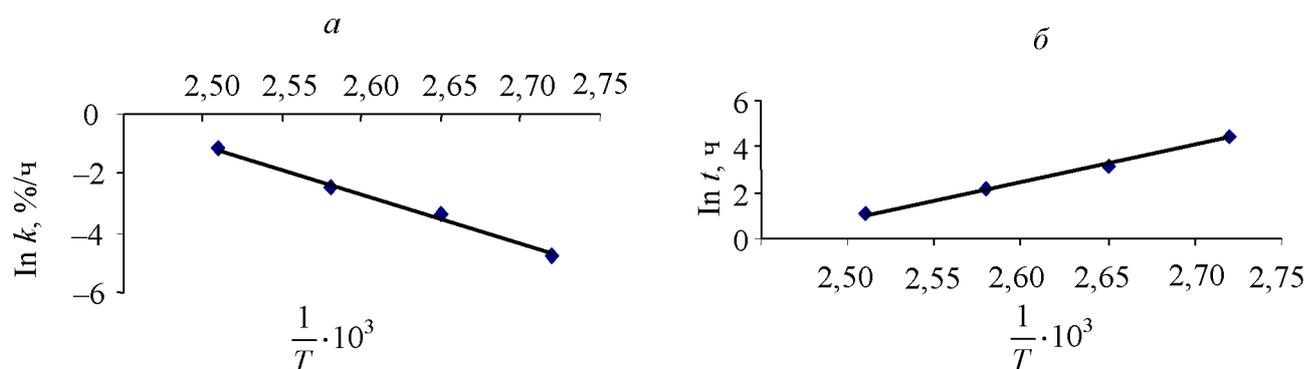


Рис. 1. Зависимости Аррениуса в логарифмической форме потери дифениламина при термостатировании пороха: *а* – по скорости потери; *б* – по времени полной потери

Линейные зависимости, представленные на рис. 1, описываются следующими аналитическими выражениями:

по скорости потери дифениламина

$$\ln k = -16658 \cdot 1/T + 40,615, (r^2 = 0,9933);$$

по времени полной потери дифениламина

$$\ln \tau = 16109 \cdot 1/T - 39,418, (r^2 = 0,9984).$$

Тогда уравнения Аррениуса дают следующие выражения:

по скорости потери дифениламина

$$k = 3 \cdot 10^{17} \exp(-32983/RT);$$

по времени полной потери дифениламина

$$\tau = 8 \cdot 10^{-18} \exp(31896/RT),$$

где $3 \cdot 10^{17}$ и $8 \cdot 10^{-18}$ – значения предэкспонент; 32983 и 31896 – значения энергии активации (кал/моль).

Для практических расчетов более удобно уравнение по скорости потери дифениламина, так как все исходные параметры могут быть обозначены (начальное и конечное содержание дифениламина в порохе и эквивалентная температура хранения).

Прогнозные расчеты срока хранения порохов при средней (эквивалентной) температуре хранения 289,52 К (климатические условия Украины, зона г. Киев) показывают, что полная потеря дифениламина для исследуемого образца пироксилинового пороха произойдет после тысячи лет хранения.

Скорость потери дифениламина при данной средней температуре хранения составит величину порядка $3,5 \cdot 10^{-4}$ % по массе в год. Задавая граничные условия по содержанию дифениламина, по разности заданных

граничных значений, используя полученную величину потери массы дифениламина в год, рассчитываем срок, в течение которого дифениламин в порохе изменится на заданные граничные значения. Если разность в значениях составляет 0,5% по массе, то этот срок составит более тысячи лет.

Содержание дифениламина в процессе термостатирования пороха постоянно уменьшается до 0% по массе. Дифениламин при этом в первую очередь переходит в N-нитрозо-ДФА.

Содержание же самой N-нитрозо-ДФА в процессе термостатирования изменяется в две стадии: вначале растет от 0% до максимума, а затем убывает до 0%. Если кривую зависимости массовой доли N-нитрозо-ДФА (Y) от времени (τ) термостатирования разбить на два участка (возрастающий и убывающий) и описать их методом линейной аппроксимации по полученным экспериментальным данным, то уравнения при различных температурах будут иметь следующий вид:

при 368 К:

участок роста $Y = 0,0095\tau + 0,1928, \quad (r^2 = 0,9748);$

участок убыли $Y = -0,0076\tau + 1,3407, \quad (r^2 = 0,9225);$

при 378 К:

участок роста $Y = 0,0322\tau + 0,1880, \quad (r^2 = 0,9879);$

при 388 К:

участок роста $Y = 0,0714\tau + 0,2205, \quad (r^2 = 0,9702);$

участок убыли $Y = -0,0417\tau + 1,1900, \quad (r^2 = 0,9952);$

при 398 К:

участок роста $Y = 0,2780\tau + 0,2630, \quad (r^2 = 0,9888);$

участок убыли $Y = -0,0468\tau + 0,5214, \quad (r^2 = 0,9128).$

Рассчитаем изменение массовой доли N-нитрозо-ДФА в процессе термостатирования пороха в координатах Аррениуса по четырем характерным параметрам:

скорость роста;

время достижения максимального содержания;

скорость убыли;

время полного исчезновения.

Результаты расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры изменения содержания N-нитрозо-ДФА при термостатировании

Температура Аррениуса, $\frac{1}{T} \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	Скорость изменения, % по массе, ч^{-1}		Время, ч	
	Рост	Убыль	максимального содержания	полного исчезновения
0,00272	0,0095	-0,0076	67,13	176,41
0,00265	0,0199	-	25,00	-
0,00258	0,0714	-0,0417	9,52	28,54
0,00251	0,2780	-0,0468	2,48	11,20

Аррениусовы зависимости по данным табл. 1 представлены на рис. 2.

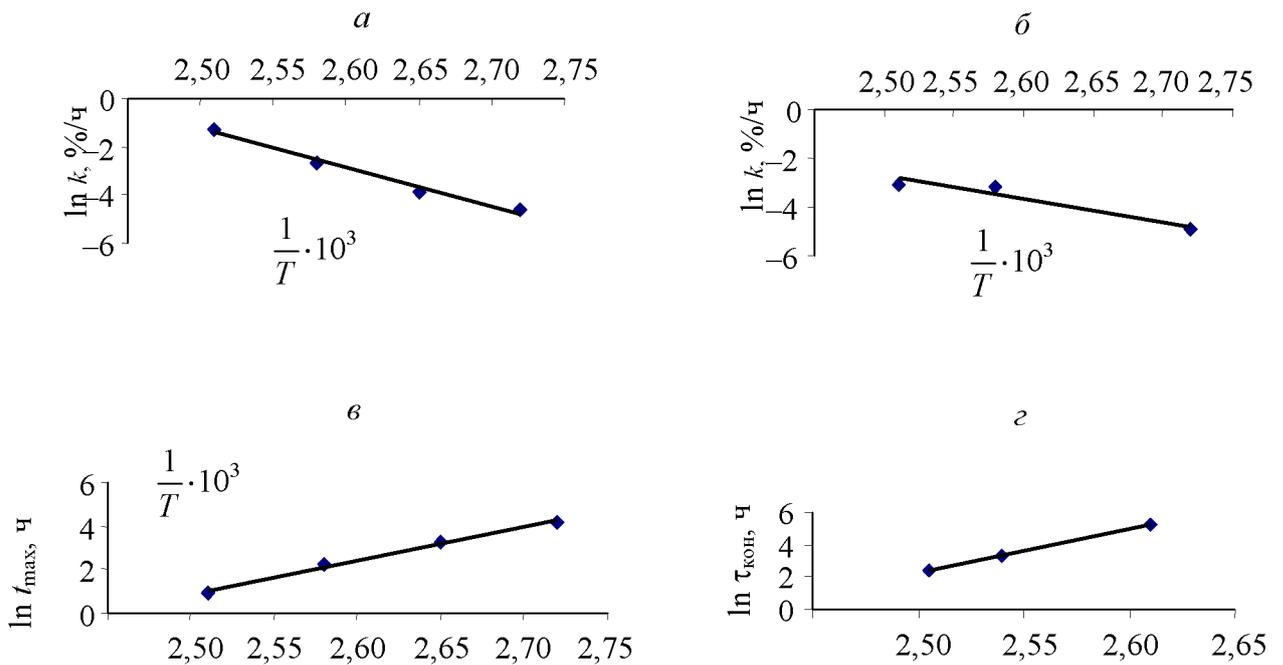


Рис. 2. Зависимости Аррениуса в логарифмической форме изменения N-нитрозо-ДФА при термостатировании пороха: а – по скорости роста k_p ; б – по скорости убыли k_y ; в – по времени максимального содержания τ_{\max} ; г – по времени полной потери $\tau_{\text{кон}}$

Как следует из рис. 2, аррениусовы зависимости хорошо описываются линейно:

по скорости роста

$$\ln k_p = -16294 \cdot 1/T + 39,487, \quad (r^2 = 0,9839);$$

по скорости убыли

$$\ln k_y = -9158,2 \cdot 1/T + 20,135, \quad (r^2 = 0,9252);$$

по времени максимального содержания

$$\ln \tau_{\max} = 15515 \cdot 1/T - 37,925, \quad (r^2 = 0,9933);$$

по времени полной потери

$$\ln \tau_{\text{пол}} = 13112 \cdot 1/T - 30,487, \quad (r^2 = 1,0).$$

Тогда уравнения Аррениуса дают следующие выражения:

по скорости роста N-нитрозо-ДФА

$$k_p = 10^{17} \exp(-32264/RT);$$

по скорости убыли N-нитрозо-ДФА

$$k_y = 6 \cdot 10^8 \exp(-18133/RT);$$

по времени максимального содержания N-нитрозо-ДФА

$$\tau_{\max} = 3 \cdot 10^{-17} \exp(30720/RT);$$

по времени полной потери N-нитрозо-ДФА

$$\tau_{\text{пол}} = 6 \cdot 10^{-14} \exp(25960/RT),$$

где 10^{17} , $6 \cdot 10^8$, $3 \cdot 10^{-17}$, $6 \cdot 10^{-14}$ – предэкспоненты; 32264, 18133, 30720, 25960 – значения энергии активации (кал/моль).

Уравнение скорости роста содержания N-нитрозо-ДФА от температуры практически аналогично уравнению скорости убыли содержания дифениламина, чего и следовало ожидать.

Исходя из того, что содержание N-нитрозо-ДФА при изготовлении практически равно нулю, по первым трем уравнениям можно рассчитать содержание N-нитрозо-ДФА при старении на любую эквивалентную температуру хранения и на любой срок хранения. Если бы имелись критические (граничные) значения содержания N-нитрозо-ДФА, то можно было бы рассчитать сроки хранения пороха. Однако в настоящее время в практике пороходелия таких требований к содержанию промежуточных стабилизаторов химической стойкости, к которым относятся N-нитрозо-ДФА и (в определенной степени) последующие нитропроизводные дифениламина, не существует.

Анализ результатов изменения содержания дифениламина и N-нитрозо-ДФА при термостатировании указывает на то, что максимальное содержание N-нитрозо-ДФА приходится на тот момент, когда дифениламин практически израсходовался на связывание продуктов распада нитратов целлюлозы. В этот момент на ингибирование пороха начинает расходоваться N-нитрозо-ДФА со скоростью k_p .

Процесс образования 4-мононитро-ДФА в процессе ингибирования пороха дифениламином несколько более сложен. Его уже нельзя описать одним (как для дифениламина) или двумя (как для N-нитрозо-ДФА) линейными отрезками с высокими коэффициентами корреляции r^2 . На рис. 3 представлена кривая изменения содержания 4-мононитро-ДФА, которую условно можно разбить на три участка. Первый участок – участок повышения содержания 4-мононитро-ДФА, второй – участок неопределенности, где нет однозначной зависимости, третий – участок уменьшения содержания 4-мононитро-ДФА. Компьютерный подбор регрессивного уравнения для всей кривой дает уравнение третьей степени с довольно низким $r^2 = 0,6692$.

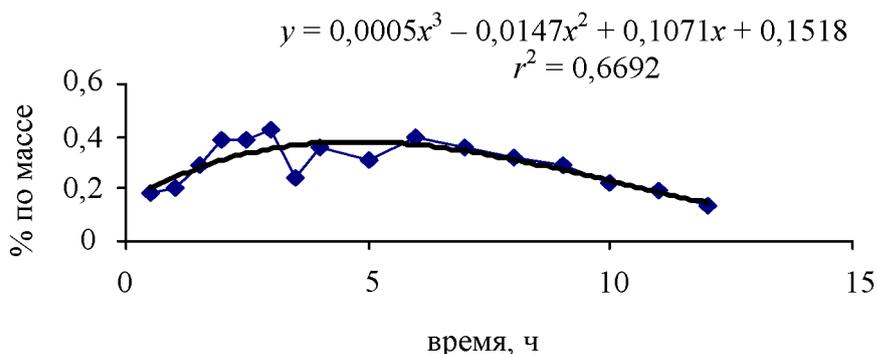


Рис. 3. Изменение содержания 4-мононитро-ДФА в порохе при температуре 398 К во времени

Расчет кинетических параметров по первому участку показал, что уравнение Аррениуса для скорости роста содержания 4-моонитро-ДФА имеет вид

$$k_p = 7 \cdot 10^{12,0} \exp(-25344/RT)$$

с довольно низким коэффициентом корреляции ($r^2 = 0,8627$).

Это указывает на то, что процесс образования производных дифениламина при ингибировании пороха начиная с 4-моонитро-ДФА носит усложненный характер из-за многовекторности и неоднозначности протекания реакции (наличие достаточно большого количества промежуточных продуктов). Однако общий вид кривых понятен, если рассматривать 2-моонитро-ДФА, 4,4'-динитро-ДФА, 2,4'-динитро-ДФА в качестве промежуточных продуктов реакции, содержание которых сначала увеличивается, а затем уменьшается.

Из производных дифениламина при производстве порохов и топлив достаточно широко применяются N-нитрозо-ДФА и моонитропроизводные [3]. Их выбор обосновывается требованием энергетики – повышенная энергетика достигается применением нитропроизводных дифениламина. В топливах чаще всего применяют нитропроизводные дифениламина. Две первые производные дифениламина (N-нитрозо-ДФА, моонитро-ДФА), как и сам дифениламин, являются эффективными стабилизаторами порохов и топлив. Для характеристики их совместного действия вводится понятие „активные” стабилизаторы.

Содержание активных стабилизаторов (сумма массовых долей дифениламина, N-нитрозо-ДФА и моонитро-ДФА) в процессе старения будет оставаться постоянным до тех пор, пока не начнется образование 2-моонитро-ДФА и динитро-ДФА. Это постоянное содержание активных стабилизаторов в порохе в пересчете на молекулярную массу дифениламина по величине будет равно исходному содержанию дифениламина в порохе (табл. 2).

Таблица 2. Результаты анализа образца пироксилинового пороха, термостатированного при 368 К

Время термостатирования	Массовая доля, %			
	Дифениламин	N-нитрозо-ДФА*	4-моонитро-ДФА*	Суммарное содержание
0	0,97	0,12	0,05	1,14
1	0,93	0,12	0,07	1,12
2	0,90	0,15	0,09	1,12
3	0,92	0,17	0,07	1,16
4	0,91	0,18	0,07	1,16
5	0,88	0,20	0,10	1,18
6	0,85	0,19	0,10	1,14
7	0,84	0,20	0,10	1,14
				$\bar{X}_{cp} = 1,14$

* в пересчете на дифениламин

Представленные в табл. 2 результаты, показывающие изменение количественного состава активного стабилизатора при термостатировании пороха на начальном участке, указывают на то, что суммарное содержание активного стабилизатора остается практически на одном уровне ($\bar{X}_{\text{ср}} = 1,14 \pm 0,02\%$ по массе) в пределах ошибки определения.

Таким образом, если процесс старения пороха характеризовать по изменению массовой доли активного стабилизатора, то кинетическая кривая будет иметь такой вид (рис. 4).

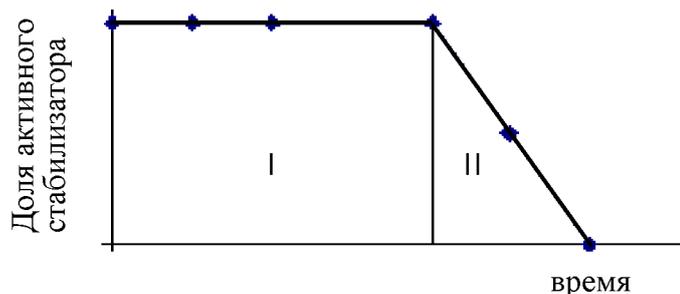


Рис. 4. График изменения массовой доли активного стабилизатора в порохе при термостатировании (старении)

При этом весь участок старения будет состоять из двух периодов: периода постоянства доли активного стабилизатора τ_I и периода убыли доли активного стабилизатора τ_{II} . Массовая доля активного стабилизатора в порохе (суммарное количество дифениламина, N-нитрозо-ДФА и моонитро-ДФА) в начальный момент будет соответствовать массовой доле дифениламина (в пересчете на дифениламин). Продолжительность первого периода будет определяться временем начала убыли активного стабилизатора, то есть временем начала образования динитропроизводных. Зависимость продолжительности первого периода от температуры термостатирования описывается уравнением

$$\tau_I = 17571 \cdot 1/T - 44,864, (r^2 = 0,9970).$$

Зная, что содержание активного стабилизатора в начальный момент равно содержанию дифениламина, можно рассчитать продолжительность второго периода, которая определяется скоростью убыли активного стабилизатора k_{pII} :

$$k_{pII} = 10^{12} \exp(-23831/RT), (r^2 = 0,9404).$$

Анализ этих уравнений показывает, что первый период τ_I намного больше второго периода $1/k_{pII}$.

Полученные в ходе исследования кинетические параметры позволяют рассчитывать изменение содержания дифениламина и его производных в ходе старения порохов в зависимости от температурной нагрузки.

1. *PTM A 5550-73*, В/ч 64176. Руководящий технический материал. Характеристика условий эксплуатации и учет их при испытаниях специзделий на сохраняемость. — М.: Военное издательство МО СССР. — 1974. — 105 с.

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

3. Kansas L., Robertson D. Определение 2-нитродифениламина и его основных производных в двух- и трехосновных порохах // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1994. – Vol. 19. – № 4. – P. 171–173.