

В результате численных расчетов по представленной методике получена форма воронки дробления для следующих условий: глубина скважины – 15 м; диаметр скважины – 250 мм; длина заряда – 10 м; плотность ВВ – 950 кг/м<sup>3</sup>; плотность горной породы – 2800 кг/м<sup>3</sup>; скорость детонации скважинного заряда – 7000 м/с; теплота взрыва ВВ – 4300 кДж/кг (рис. 3). При этом установлено, что с уменьшением скорости детонации скважинного заряда от 7000 м/с (скорость детонации детонирующего шнура) до 3500 м/с объем воронки дробления увеличивается в 1,3 раза.

1. *Исследование закономерностей* изменения параметров зоны дробления при взрыве в анизотропном массиве скальных пород / Фролов А.А.; Нац. техн. ун-т Украины “Киев. политехн. ин-т”. – Киев, 1996. – 34 с. – Рус. – Деп. в ГНТБ Украины 16.09.97, № 482-УК97 // Анот. в ж. Депонированные научные работы ВИНТИ, 1997.

2. *Баум Ф.А., Орленко Л.П., Станюкович К.П. и др.* Физика взрыва. – М.: Наука, 1975. – 704 с.

3. *Кузьмичев В.Е.* Законы и формулы физики. – Киев: Наук. думка, 1989. – 864 с.

УДК 662.231.21:541.24.08

## **ОБЕСПЕЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОРОХА ПРИ ХРАНЕНИИ**

*А.А. Желтоножко, канд. хим. наук (ГосНИИХП, г. Шостка)*

*Установлено, что при вмісті у піроксиліні № 1 низькомолекулярної фракції нітрату целюлози від 1,5 до 5 % забезпечується одержання твердого нітрату целюлози високої якості зі стабільними фізико-хімічними властивостями та характеристиками. Показано, що в процесі змішування та пресування відбувається деструкція нітратів целюлози. На початковому етапі зберігання порошку домінує процес зшивання, на пізніших етапах – процес деструкції.*

Утилизация боеприпасов предусматривает использование в народном хозяйстве их составляющих – взрывчатых веществ, корпусов из цветных металлов или специальных сталей, порохов. Пороха применяются для проведения взрывных работ с начала 20-го столетия, однако до настоящего времени не решены многие вопросы их безопасного использования и сохранения ими энергетических характеристик. Стабильность свойств порохов

закладывается в процессе их изготовления. В связи с этим большой интерес представляет исследование влияния структуры нитратов целлюлозы (НЦ) на качество изготавливаемого пороха, а также изменения молекулярно-массового распределения в процессе производства и хранения пороха.

Важнейшей характеристикой любого полимера является молекулярно-массовое распределение (ММР) по размерам молекул. Оно оказывает влияние на кристаллическую структуру, механические и реологические свойства полимера [1]. Отсутствие до настоящего времени методологии определения этой характеристики не позволяло исследовать ММР в процессе изготовления и хранения материалов из НЦ и выяснить его влияние на реологические характеристики НЦ.

### *Влияние молекулярно-массового распределения на реологические характеристики нитратов целлюлозы*

Были разработаны два метода определения ММР: метод фракционного осаждения и метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Предварительно проанализировали 18 смесевых партий НЦ. Качество пластификации оценивали визуально, по внешнему виду шнура, с учетом фактического давления прессования (удовлетворительное качество пластификации обеспечивается при  $P_{\text{пресс}} \geq 7$  МПа).

Методом ГПХ были исследованы партии НЦ с наиболее явно выраженным качеством пластификации (хорошим и плохим). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики смесевых высокоазотных пироксилинов

Номер партии	Среднечисловая молекулярная масса $\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$ , а.е.м.	Среднемассовая молекулярная масса $\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$ , а.е.м.	$K = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Качество пластификации
371	20,5	57,8	2,82	неудовлетв.
375	21,3	64,4	3,02	хор.
377	24,7	63,4	2,57	хор.
383	22,4	65,6	2,93	хор.
417	26,8	70,7	2,64	неудовлетв.
423	28,4	74,4	2,62	неудовлетв.

Анализ смесевых партий НЦ показывает, что различия в значениях средних молекулярных масс незначительны; существующие различия не коррелируются с качеством пластификации.

Установлено, что гель-хроматограммы исследуемых образцов очень близки по своим параметрам, но, вместе с тем, они имеют принципиальное различие.

Гель-хроматограммы партий НЦ с плохим качеством пластификации имеют только один максимум (при средней молекулярной массе  $V_R = 65$ ), в то

время как для гель-хроматограмм партий НЦ с хорошим качеством пластификации характерно наличие второго максимума в низкомолекулярной области (при  $V_R = 80$ ).

Присутствие несколько большего количества низкомолекулярной фракции (НМФ) (1,5–3,0 % от общей массы образца) оказывает существенное влияние на качество пластификации. Это можно объяснить тем, что высокомолекулярные НЦ, как и многие другие полимеры, намного медленнее растворяются в чистом растворителе, чем в растворе низкомолекулярного полимера такого же химического состава. Низкомолекулярная фракция НЦ № 1 легко растворяется в спирто-эфирном растворителе, способствуя растворению НЦ № 2 со средними значениями молекулярных масс, а наиболее высокомолекулярная часть НЦ № 1 играет, по-видимому, роль наполнителя.

С целью определения оптимального содержания НМФ в смесевых НЦ было взято 5 партий НЦ № 1 с содержанием НМФ (фракции с молекулярной массой  $M \leq 500$  а.е.м.) от 1,3 до 5,7 % и 3 партии НЦ № 2. Чтобы исключить влияние степени этерификации НЦ № 1 на технологичность массы, 3 партии такой НЦ имели одинаковое содержание азота. Партии НЦ получены в заводских условиях, исследованы методом ГПХ, рассчитано содержание НМФ в каждой партии.

Из НЦ № 1 были сформированы промежуточные партии, из НЦ № 2 – частные партии. Соотношение между массами частных партий в промежуточных партиях рассчитано по правилу аддитивности в зависимости от содержания азота в частных партиях.

Сформированные смесевые партии были обезвожены и из них изготовлены образцы материалов, характеристики которых представлены в табл. 2.

На основании экспериментальных данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что оптимальное содержание НМФ в промежуточных партиях составляет от 1,5 до 5,0 % (наилучший вариант 2–2,5 % НМФ).

В смесевых партиях высокоазотных НЦ с содержанием НМФ в НЦ № 1 от 1,5 до 5,0 % обеспечиваются наиболее благоприятные технологические характеристики массы НЦ, повышается качество элементов НЦ и удельный расход растворителей при формировании элементов материала (на 6–17% меньше по сравнению с композициями, содержание НМФ в которых ниже 1,5 %).

### *Изменение ММР НЦ в процессе изготовления материалов*

С целью выяснения влияния технологических режимов на изменение ММР НЦ в процессе изготовления материала методом фракционного осаждения и вискозиметрии были определены молекулярно-массовые характеристики смесевой высокоазотной НЦ (в партии 1231), используемой в качестве сырья для изготовления материала 16/1 по периодической технологии и 15/1 – по непрерывной технологии. Далее был отобран для исследования материал после прессования, вымочки и сушки. Результаты определения молекулярно-массовых характеристик исследуемых образцов приведены в табл. 3.

Таблица 2. Физико-химические характеристики пластифицированных НЦ

Наименование показателей	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6	Опыт 7
Геометрические размеры, м × 10 <sup>3</sup> :							
диаметр зерна пороха $D_n$	2,66	2,66	2,65	2,65	2,67	2,67	2,66
диаметр канала $d_k$	0,19	0,20	0,18	0,18	0,19	0,20	0,21
длина зерна пороха $L$	3,86	3,90	3,82	3,91	3,80	3,94	4,01
Плотность, кг/м <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	1,542	1,550	1,558	1,560	1,542	1,553	1,548
Качество шнура	хрупкий	гладкий	гладкий эластичный, прочный	гладкий эластичный, прочный	гладкий	гладкий	мягкий, деформированный
Содержание НМФ, %	1,35	1,50	2,10	2,50	4,0	5,0	5,5

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики НЦ в процессе изготовления материала по непрерывной и периодической технологии

Наименование образца	Физико-химические показатели			Молекулярно-массовые характеристики					
	Содержание спирта, %	Содержание эфира, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Средние значения степени полимеризации			Коэффициенты распределения		
				$P_n$	$P_w$	$P_z$	$U$	$\Delta$	$q$
Исходный пироксилин	25,2	–	–	157	300	365	0,91	0,95	0,46
Шнур после прессования (непрерывная технология)	17,2	28,4	не опред.	133	283	358	1,13	1,06	0,51
Шнур после прессования (периодическая технология)	16,7	26,3	не опред.	132	270	336	1,05	1,02	0,50
Материал 16/1 Тр ВА после сушки	1,7	0,1	1587	135	277	345	1,05	1,02	0,50

Анализируя результаты, можно сделать вывод, что в процессе мешки и прессования материала происходит деструкция НЦ. Об этом свидетельствует снижение средних значений степени полимеризации  $\overline{P}_n$  и  $\overline{P}_w$  по сравнению с исходными.

Коэффициенты распределения, наоборот, возрастают. В общем случае это указывает на наличие процессов структурирования. Возможно, что наряду с процессами деструкции одновременно протекают и процессы сшивания макромолекул.

Характер изменения ММР в процессе изготовления материала по непрерывной и периодической технологии одинаков, но при изготовлении материала по периодической технологии процесс деструкции протекает несколько глубже.

В процессе вымочки и сушки ММР практически не изменяется. Наблюдается слабо выраженная тенденция к сшиванию (или возможной потере низкомолекулярных фракций при вымочке). В итоге средние значения степени полимеризации  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_w$  незначительно возрастают, коэффициенты полидисперсности не изменяются.

### **Изменение ММР НЦ в процессе форсированного теплового старения материала**

Методом фракционного осаждения и вискозиметрии исследована закономерность изменения ММР НЦ в процессе форсированного теплового старения свежизготовленных материалов марки 9/7, марки 6/7, марки 4/1 и материалов, хранившихся в герметичной укупорке в течение 9 и 18 лет. Результаты определения молекулярно-массовых характеристик приведены в табл. 4.

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики НЦ в процессе старения материалов

Наименование образца	Режимы старения		Средние значения степени полимеризации			Коэффициенты неоднородности		
	Температура, К	Время $\tau \times 10^5$ , с	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w$	$\bar{P}_z$	$U$	$\Delta$	$q$
Материал 9/7, п. 123/80ш	323	0	222	298	316	0,35	0,59	0,24
	---	13,82	181	272	302	0,50	0,71	0,33
	---	25,92	176	272	304	0,54	0,74	0,35
	---	57,84	173	270	300	0,51	0,74	0,33
	---	103,68	159	265	307	0,67	0,82	0,40
Материал 6/7, п. 13/81ш	353	0	161	311	380	0,93	0,97	0,47
	---	10,368	114	245	311	1,16	1,08	0,52
	---	20,736	99	223	287	1,25	1,12	0,54
Материал 4/1 (18 лет)	353	0	183	269	295	0,47	0,69	0,31
	---	5,616	136	211	237	0,54	0,74	0,35
	---	11,232	113	202	239	0,78	0,88	0,43
Материал 4/1 п. 18/82ш	353	0	191	300	339	0,57	0,75	0,36

Данные, приведенные в табл. 4, позволяют сделать вывод, что в процессе форсированного теплового старения материала происходит деструкция НЦ, средние значения степени полимеризации  $\bar{P}_n$ ,  $\bar{P}_w$ ,  $\bar{P}_z$  в процессе старения уменьшаются. Значения коэффициентов распределения в процессе старения материала возрастают.

Существенной разницы в характере изменений молекулярно-массовых характеристик НЦ при старении свежеизготовленных и старых материалов не наблюдается. С повышением температуры теплового старения скорость процессов, приводящих к изменению ММР НЦ, увеличивается. Происходит деструкция высокомолекулярных цепей, возрастает массовая доля молекул со степенью полимеризации 150.

Несмотря на явно выраженные процессы деструкции, наблюдается тенденция к расширению ММР НЦ при старении материала, что указывает на возможность протекания параллельного процесса сшивания макромолекул.

Процессы деструкции и сшивания накладываются друг на друга, разделить их не представляется возможным. Теоретически сшивание крупных макромолекул вызывается пространственными затруднениями. Сшивка ослабляет соседние связи в макромолекулах и приводит к дополнительным разрывам цепи. При сшивании низкомолекулярных цепей пространственные затруднения менее выражены, вероятность разрыва снижается.

Методом ГПХ показано, что на начальном этапе старения (условно первые 4 года хранения) доминирует процесс сшивания. Об этом свидетельствует возрастание средних значений молекулярных масс  $M_w$  и  $M_n$  в процессе теплового старения свежеизготовленных материалов.

На более поздних этапах старения (условно после 12–18 лет хранения) доминирует процесс деструкции, что характеризуется понижением средних значений молекулярных масс  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ .

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1982.

УДК 622.235

## ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ СПІНЕНИХ ВИБУХОВИХ СИСТЕМ

*С.Д. Лисюк, інж. (ННДІОП)*

*С позицій потенціальних можливостей вогненних вибухчатих систем путем сравнительного анализа их термодинамических характеристик произведена оценка модифицирующих матрицу включений.*